

Einsatz von Insektiziden im Baumwollanbau in Benin und deren Auswirkung auf Nicht-Zielorganismen

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von
Christin Stechert

aus
Halle (Saale)

1. Referent:	Professor Dr. mult. Dr. h.c. Müfit Bahadır
2. Referent:	Privatdozent Dr. Frank Suhling
eingereicht am:	07.03.2011
mündliche Prüfung (Disputation) am:	05.05.2011
Druckjahr:	2011

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

Bahadir, M.; Kolb, M.; Stechert, C.; Bonzi-Coulibaly, Y.; Pare, S. (2009): CT2T2WP1c - Pesticide application and residues. Zwischenbericht BIOTA West Africa, Phase III.

Bahadir, M.; Kolb, M.; Stechert, C.; Bonzi-Coulibaly, Y.; Pare, S.; Kaboré, B. (2010): CT2T2WP1c - Pesticide application and residues. Zwischenbericht BIOTA West Africa, Phase III.

Bahadir, M.; Kolb, M.; Stechert, C.; Bonzi-Coulibaly, Y.; Pare, S.; Kaboré, B. (2010): CT2T2WP1c - Pesticide application and residues. Abschlussbericht BIOTA West Africa, Phase III, 2007-2010.

Tagungsbeiträge

Kolb, M.; Stechert, C.; Bahadir, M. (2007): Pesticide application and residues - planned works (Vortrag). BIOTA West Annual Meeting. Natitingou, Benin. 06-13.10.2007.

Stechert, C.; Kolb, M.; Djossa, B.; Nago, G.; Sinsin, B.; Rödel, M.O.; Fahr, J.; Kalko, E.; Reichmann, S.; Korb, J.; Bahadir, M. (2008): Pesticide residues in non-target organisms-a consequence of land use change in West Africa? (Poster). International Congress on Biodiversity of Africa – Observation and Sustainable Management for our Future! Spier, Südafrika, 29.09-03.10.2008.

Bonzi-Coulibaly, Y.; Tapsoba, H.; Stechert, C.; Kolb, M.; Bahadir, M. (2008): Pesticide residues in soil, water and crops resulting from cash crop cultivation in Benin and Burkina Faso (Poster). International Congress on Biodiversity of Africa – Observation and Sustainable Management for our Future! Spier, Südafrika, 29.09.-03.10.2008.

Kolb, M. Stechert, C., Bahadir, M. 2010: Pesticide application in cotton cultivation in the neighbourhood of a protected area – situation and impact on non target organisms (Vortrag). Workshop on capitalisation of results and conservation strategies of biodiversity in West Africa (BIOTA-West). Ouagadougou, Burkina Faso, 25.-27.01.2010.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von Juli 2007 bis November 2010 am Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie der TU Braunschweig im Rahmen des vom BMBF geförderten Verbundvorhabens BIOTA angefertigt.

Dem Institutsleiter Herrn Prof. Dr. mult. Dr. h.c. Müfit Bahadır danke ich für die interessante Themenstellung und seine wertvollen Anregungen.

Herrn PD Dr. Frank Suhling danke ich für die Übernahme des Koreferats und Herrn apl. Prof. Dr. Robert Kreuzig für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Frau Dr. Marit Kolb möchte ich für ihre engagierte und fachkundige Betreuung sowie die ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft während meiner Zeit am Institut danken.

Allen Mitarbeitern des Instituts danke ich herzlich für die kollegiale Zusammenarbeit und die vielfältigen Unterstützungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ein besonderer Dank gilt den zahlreichen Auszubildenden zum Chemielaboranten, die mich im Rahmen ihrer Stationsausbildung bei der Probenaufarbeitung tatkräftig unterstützt haben. Meiner Mittagsrunde danke ich für die vielen unterhaltsamen Stunden.

Danken möchte ich auch den Kolleginnen und Kollegen des BIOTA Westafrika Projektverbundes, die mich in vielfältiger Weise unterstützt haben. Besonders danke ich Bruno Djossa, Boukare Kaboré, Gilles Nago und Dimanche Ahandi Thiombiano für die Probenahme der Nicht-Zielorganismen sowie Samuel Paré für die gute und engagierte Zusammenarbeit. Für die gemeinsamen Arbeiten in Tanguiéta danke ich Elena Lennartz und Alice Palmantier.

Ganz besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden für ihre Unterstützung und ihr fortwährendes Interesse an dieser Arbeit. Carsten danke ich dafür, dass er einfach immer für mich da ist.

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Zielsetzung	5
2	WISSENSCHAFTLICHER KENNTNISSTAND	7
2.1	Das Projektgebiet	7
2.1.1	Charakterisierung des Gebiets	7
2.1.2	Biosphärenreservat Pendjari	9
2.1.3	Landnutzung	11
2.1.4	Baumwollanbau.....	12
2.2	Pestizide im Baumwollanbau	14
2.2.1	Pestizideinsatz im Baumwollanbau und mögliche Alternativen	14
2.2.2	Auswahl der zu untersuchenden Wirkstoffe und deren Charakterisierung	18
2.3	Nicht-Zielorganismen	28
2.3.1	Fledermäuse	29
2.3.2	Frösche und Kröten.....	31
2.3.3	Arthropoden (Ameisen und Termiten)	32
3	MATERIAL UND METHODEN.....	35
3.1	Auswahl der Testflächen, Probenahme und Lagerung	35
3.2	Insektizidstandards und Lagerstabilität der Wirkstoffe	42
3.3	Methode zur Bestimmung der Insektizide in den Nicht-Zielorganismen	44
3.3.1	Probenvorbereitung und Extraktion.....	45
3.3.2	Aufreinigung mit GPC (Gelpermeationschromatographie)	45
3.3.3	Aufreinigung mit Aluminiumoxid-Säule.....	46

3.3.4	Identifizierung und Quantifizierung.....	47
3.3.5	Zusatzversuche	49
3.3.6	Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32645	50
3.3.7	Statistische Auswertung	50
3.4	Methode zur Bestimmung der Insektizide in Boden und Wasser	51
3.4.1	Aufarbeitung der Wasserproben	51
3.4.2	Aufarbeitung der Bodenproben	51
3.5	Ökotoxikologische Tests	52
3.5.1	Wirkungstests mit der Krötenart <i>Bufo maculatus</i>	52
3.5.2	Akkumulationstests mit der Ameisenart <i>Pachycondyla cafraria</i>	55
3.5.3	Statistische Auswertung	56
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	57
4.1	Analytische Methoden und Qualitätssicherung.....	57
4.1.1	Stabilität der untersuchten Wirkstoffe.....	57
4.1.2	Analytische Methoden	59
4.2	Capacity Building	63
4.3	Insektizideinsatz im Projektgebiet und den Probenahmeflächen	65
4.4	Insektizidrückstände in Nicht-Zielorganismen.....	70
4.4.1	Fledermäuse	70
4.4.2	Frösche und Kröten.....	92
4.4.3	Ameisen und Termiten	95
4.5	Insektizidrückstände in Boden und Wasser.....	100
4.6	Ökotoxikologische Tests	107

4.6.1	Wirkungstests mit der Krötenart <i>Bufo maculatus</i>	107
4.6.2	Akkumulationsexperimente mit der Ameisenart <i>Pachycondyla cafraria</i>	116
5	SCHLUSSFOLGERUNGEN	125
6	ZUSAMMENFASSUNG.....	133
7	LITERATUR	137

AChE	Acetylcholin-Esterase
AIC	Association Interprofessionnelle du Coton
AS	Aktivsubstanz
BCF	Biokonzentrationsfaktor; Bio Concentration Factor
BG	Bestimmungsgrenze
BVL	Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
CARDER	Centre d'Action Régional du Développement Rural
CENAGREF	Centre National de Gestion des Réserves de Faune
CILSS	Comité Permanent Inter Etats de Lutte contre la Sécheresse dans le Sahel
CSP	Comité Sahélien des Pesticides
C _{org}	organischer Kohlenstoff
DAD	Dioden-Array-Detektor
DDD	Dichlor-diphenyl-dichlorethan
DDE	Dichlor-diphenyl-dichlorethen
DDT	Dichlor-diphenyl-trichlorethan
DIN	Deutsche Industrie-Norm
DNS	Desoxyribonukleinsäure
DT ₅₀	Halbwertszeit (Disappearance Time)
EC	elektrische Leitfähigkeit (Electrical Conductivity)
EC ₅₀	letale Konzentration bei 50% der Versuchstiere
ECD	Elektroneneinfangdetektor (Electron Capture Detector)
EU	Europäische Union
FAO	Food and Agricultural Organization
FG	Frischgewicht
GABA	γ -Aminobuttersäure (gamma-Aminobutyric Acid)
Gesamtendosulfan	Summe von α -, β -Endosulfan und Endosulfansulfat
GC	Gaschromatographie, Gaschromatograph

GPC	Gelpermeationschromatographie
GTZ	Gesellschaft für technische Zusammenarbeit
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie (high performance liquid chromatographie)
HWZ	Halbwertszeit
IFCS	Intergovernmental Forum on Chemical Safety
IÖNC	Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie
IPM	Integrated Pest Management
ISTD	Interner Standard
ITC	innertropische Konvergenz
IUCN	International Union for Conservation of Nature
K _{oc}	Adsorptionskoeffizient
K _{ow}	n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
LD ₅₀	letale Dosis bei 50% der Versuchstiere
MAEP	Ministère de l'agriculture, de l'élevage et de la pêche
nn	nicht nachgewiesen
NG	Nachweisgrenze
OBEPAB	Organisation Béninoise pour la Promotion de l'Agriculture Biologique
OP	Organophosphor-Verbindungen
pH	Maß für H ⁺ -Konzentration einer wässrigen Lösung
POPs	Persistent Organic Pollutants
PSM	Pflanzenschutzmittel
SC	Säulenchromatographie
SONAPRA	Société Nationale pour la Promotion Agricole
SPE	Festphasenextraktion (Solid Phase Extraction)
Summe-DDT	Summe aus DDT, DDE und DDD
T	Temperatur
TM	Trockenmasse

UNESCO	United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (Organisation der Vereinten Nationen für Erziehung, Wissenschaft und Kultur)
U/min	Umdrehungen pro Minute
U.S. EPA	U.S. Environmental Protection Agency (US Bundesbehörde zum Schutz der Umwelt)
WFR	Wiederfindungsrate(n)
WRB	World Reference Base for Soil Resources
σ	Standardabweichung

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

"Auf einer Baumwollfarm in Benin lagen einige tote, von Endosulfan besprühte Termiten auf dem Boden. Ein Frosch, der von den Termiten aß, konnte sich ein paar Minuten später nicht mehr bewegen. Eine Eule schnappte sich den Frosch und setzte sich in der Nähe auf einen Baum, um ihn dort zu fressen. Kurze Zeit später fiel die Eule vom Baum und starb."

Beobachtung eines Baumwollbauern in Banikoara, Benin (FUTURE-ON WINGS E.V. 2010)

Der beninische Bauer schildert sehr drastisch und wahrscheinlich nicht ganz wahrheitsgetreu die möglichen Auswirkungen des Insektizids Endosulfan innerhalb einer Nahrungskette. Tatsache ist, dass neben Energie und Nährstoffen auch Schadstoffe wie Insektizide innerhalb einer Nahrungskette weitergereicht werden können. Dabei können die Schadstoffe in Abhängigkeit von ihren Stoffeigenschaften auf jeder Trophiestufe stärker angereichert werden, sodass der Endkonsument eine für ihn toxische Menge des Schadstoffes aufnimmt und dadurch chronisch oder letal geschädigt wird. Vor allem persistente und/oder lipophile Substanzen können sich in aufeinander folgenden Nahrungskettengliedern im Fettgewebe von Organismen anreichern (Biomagnifikation). Aufgrund des geringen Stoffwechsels in dieser Art von Gewebe werden diese Stoffe kaum abgebaut und somit angereichert. Die Prozesse der Bioakkumulation in aquatischen Organismen sind aus vielen Untersuchungen weitgehend bekannt und wurden in zahlreichen Nahrungskettenmodellen beschrieben (z.B. THOMANN ET AL. 1992; PÉREZ-RUZAFÁ ET AL. 2000; NFON ET AL. 2008). Terrestrische Nahrungsketten und dazugehörige Modellansätze sind in der Literatur weitaus weniger beschrieben. Aufgrund der verschiedenen Lebensweisen von Organismen in verschiedenen Kompartimenten, können die gewonnenen Kenntnisse aus aquatischen Modellansätzen nicht direkt auf terrestrische Systeme übertragen werden (ARMITAGE und GOBAS 2007). Um bereits vorhandene terrestrische Nahrungskettenmodelle (MCLACHLAN 1997; KELLY 2001; EHLING 2008) zu stützen, sind weitere empirische Daten von terrestrischen Organismen verschiedener trophischer Ebenen notwendig.

Das von dem Bauern genannte Organochlorinsektizid Endosulfan wird im beninischen Baumwollanbau seit der Anbausaison 1999/2000 verwendet (MARTIN ET AL. 2000). Dieses nicht-systemische Kontaktinsektizid wurde weltweit seit den 1950er Jahren eingesetzt und zeigte gute Wirkung gegen eine Vielzahl von Schadinsekten (GOEBEL ET AL. 1982). In der EU ist es als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln aufgrund seines Umweltverhaltens und ökotoxikologischen Profils heute jedoch nicht mehr zugelassen (WALDMANN 2010). Der Baumwollanbau ist in Benin eine der wichtigsten Einnahmequellen des Landes und hat eine

große wirtschaftliche Bedeutung. Der hier zunehmende Anbau von Baumwolle bewirkt seither eine Vergrößerung der Anbauflächen sowie kürzere Brachezeiten, eine Fragmentierung natürlicher Habitats und einen steigenden Einsatz von Insektiziden (ZOMAHOUN 2002).

Über Auswirkungen des Eintrags von Stoffen (z.B. Insektiziden) in die Umwelt wurden in Europa und den USA viele Studien durchgeführt. In Entwicklungsländern wie Benin fanden bisher nur wenige Untersuchungen zu den Auswirkungen von Schadstoffen statt und es fehlt eine systematische Überwachung und Analyse der eingesetzten Insektizide (UNEP 2002). In vielen Staaten Afrikas wird auf einem Großteil der Landesfläche unter Einsatz von Pestiziden Landwirtschaft betrieben. Die Nebeneffekte des Insektizideinsatzes in diesen Ländern sind bisher nur wenig untersucht worden. Studien aus den Industrienationen können aufgrund anderer klimatischer Verhältnisse, anderer Bodentypen sowie unterschiedlicher Handhabung und Applikationstechniken der Insektizide kaum miteinander verglichen werden. Einen Überblick über Studien, die Rückstände von Organochlorinsektiziden in der Fauna Afrikas untersucht haben, geben WIKTELIUS und EDWARDS (1997). Sie zeigen auf, dass die meisten Daten für Vögel und Fische vorliegen, alle anderen Organismen jedoch kaum untersucht wurden. Intensive Studien beschränken sich auf Zimbabwe, Kenia, Ägypten und Südafrika. Eine Studie, die sich mit den Auswirkungen des Insektizideinsatzes in Afrika auf Nicht-Zielorganismen beschäftigt, wurde von WIKTELIUS ET AL. (1999) durchgeführt. Sie untersuchten über einen Zeitraum von vier Jahren die Folgen der Applikation von Lindan bzw. Endosulfan auf Maisfelder auf Arthropoden. Für Spinnen und Ameisen wurde ein signifikanter Rückgang der Population nach der Anwendung von Lindan beobachtet. Da Endosulfan nur auf zwei der neun untersuchten Felder eingesetzt wurde, konnte hierfür aufgrund fehlender Daten kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Applikation des Insektizids und den Auswirkungen auf die Arthropoden festgestellt werden. Mittlerweile werden Organochlorinsektizide in Afrika progressiv durch umweltfreundlichere Alternativen ersetzt. Aufgrund der kostengünstigen Herstellung und Effektivität gegen Schadinsekten werden in vielen Entwicklungsländern jedoch noch immer chlorhaltige Insektizide wie Lindan und Endosulfan eingesetzt (WIKTELIUS und EDWARDS 1997).

Ein wichtiger Aspekt, der bei der Beurteilung von Auswirkungen des Insektizideinsatzes auf die Umwelt zu beachten ist, sind die Folgen auf die Biodiversität. Unter Biodiversität wird die Vielfalt der Pflanzen- und Tierarten sowie die Vielfalt von Ökosystemen verstanden. Hauptgründe für den Rückgang der Biodiversität sind Biotopzerstörung und -veränderung, unkontrollierte Bejagung und Befischung, chemische und physikalische Umweltbelastung sowie die Verdrängung durch invasive Arten (STREIT 2007). In Afrika kommt es durch Fehl-

und Übernutzung von Naturressourcen wie z.B. Bau- und Brennholz, Weidepflanzen und Früchten zu einem Rückgang der Biodiversität und somit zu einer Bedrohung der Lebensgrundlage der Bevölkerung (BMBF 2008). Intensive landwirtschaftliche Aktivitäten haben negative Auswirkungen auf die Biodiversität, was in vielfältigen Studien untersucht wurde. WICKRAMASINGHE ET AL. (2003) haben die Aktivität von Fledermäusen auf Flächen mit ökologischem und konventionellem Anbau verglichen. Die Untersuchungen zeigten eine 84% höhere Jagdaktivität der Fledermäuse auf den ökologisch bewirtschafteten Flächen. Diese weisen durch ihre verschiedenen Habitattypen eine größere Biodiversität als ackerbaulich intensiv genutzte Flächen auf. In einer weiteren Studie untersuchten WICKRAMASINGHE ET AL. (2004) das Vorkommen von Insekten als Nahrungsquelle der Fledermäuse auf ökologisch und konventionell bewirtschafteten Flächen. Das Aufkommen von nacht- und dämmerungsaktiven Fluginsekten auf den ökologisch genutzten Flächen war deutlich höher als auf konventionell genutzten Flächen. Außerdem wiesen sie nach, dass bei einem hohen Vorkommen von Faltern (Lepidoptera) eine hohe Fledermausaktivität vorliegt. FULLER ET AL. (2005) verglichen das Vorkommen von Pflanzen, Spinnen, Laufkäfern, Vögeln und Fledermäusen auf ökologisch und konventionell genutzten landwirtschaftlichen Flächen. Generell war die Artendichte und Häufigkeit der verschiedenen Spezies auf den ökologisch angebauten Flächen höher, wobei der Effekt bei den Pflanzen am größten war. Als Hauptgründe für die höhere Biodiversität auf ökologisch genutzten Flächen nennen HOLE ET AL. (2005) die Reduzierung bzw. Nichtverwendung von Pestiziden und anorganischen Düngern, das Vorhandensein von weiteren Pflanzenarten als Feldbegrenzung sowie die Erhaltung von heterogenen Habitaten durch die Kombination von Ackerbau und Viehzucht. Durch entsprechende Bewirtschaftung können auch Kulturlandschaften eine reiche und standortgerechte Fauna und Flora aufweisen. Brach liegende Felder weisen eine hohe Biodiversität auf, da hier sowohl fremde Samen als auch aus früheren Zeiten im Boden noch keimfähig gebliebene Samen heranreifen (STREIT 2007).

Eine direkte Möglichkeit die Biodiversität zu erhalten und zu fördern, ist die Ausweisung von Schutzgebieten. Die UNESCO weist weltweit Biosphärenreservate aus, die Modellstandorte für den Schutz und die nachhaltige Entwicklung auf regionaler Ebene darstellen. Insbesondere dienen sie dem Schutz von Landschaften, Ökosystemen, Arten und der genetischen Vielfalt (UNESCO 2010). Eines dieser Biosphärenreservate ist der Park W im Dreiländereck der westafrikanischen Staaten Niger, Burkina Faso und Benin. Die an den Park angrenzenden Gebiete nutzt die lokale Bevölkerung als Lebensgrundlage. Einnahmequellen sind Jagd, Landwirtschaft und Viehzucht. Es werden sowohl traditionelle landwirtschaftliche Produkte wie Hirse und Mais als auch sogenannte „cash crops“ wie Baumwolle angebaut. In einer Studie untersuchten BOUYER ET AL. (2007) mögliche

Indikatororganismen für das Ökosystem-Monitoring im Nationalpark W. Als Indikatororganismen wurden die zur Ordnung der Coleoptera gehörenden Blatthornkäfer (*Scarabaeidae*) und die zu Ordnung der Lepidoptera gehörenden Edelfalter (*Nymphalidae*) ausgewählt. Den geringsten störenden Einfluss auf die Biodiversität und das Dichtevorkommen der untersuchten Insekten hatte die Jagd. Der Anbau von Baumwolle zeigte negative Auswirkungen auf die Häufigkeit der untersuchten Arten und ihre Biodiversität. Der negative Effekt wurde für *Nymphalidae* noch in 1,5 km, für *Scarabaeidae* noch in 3 km Entfernung der kultivierten Flächen festgestellt. Ein weiteres von der UNESCO ausgewiesenes Schutzgebiet ist das Biosphärenreservat Pendjari im Nordwesten von Benin. Es besteht aus dem Nationalpark Pendjari, einer Pufferzone und einer für landwirtschaftliche Aktivitäten genutzten Siedlungszone. Die besiedelte Zone wird zu einem Großteil für den Anbau von Baumwolle genutzt.

Die vorliegende Arbeit ist eingegliedert in das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderte Verbundprojekt BIOTA AFRICA - **B**iodiversity Monitoring **T**ransect **A**nalysis in Africa, Phase III. Ziel des im Jahr 2000 mit der ersten Phase gestarteten und im Juni 2010 ausgelaufenen Verbundvorhabens ist die nachhaltige Nutzung und Erhaltung der Biodiversität in Afrika. Zu diesem Zweck kooperierten afrikanische und deutsche Wissenschaftler, die in standardisierten Untersuchungsgebieten (biodiversity observatories, BOs) entlang von klimatisch und vegetationskundlich relevanten Mess- und Beobachtungspunkten (Transekten) forschten. Dabei wurden ökologische und sozio-ökonomische Ursachen von Veränderungen der Biodiversität sowie deren Folgen untersucht. Die Ergebnisse der einzelnen BIOTA-Teilprojekte sollen helfen, die biologische Vielfalt einzuschätzen, Einflussfaktoren auf die Artenvielfalt sowie deren Folgen für die lokale Bevölkerung zu dokumentieren und die nachhaltige Nutzung von biologischen Ressourcen zu fördern. Die Forschungsergebnisse werden Landnutzern und lokalen Entscheidungsträgern in den Partnerländern zur Verfügung gestellt und sollen ein eigenverantwortliches Handeln unterstützen und Schutzmaßnahmen fördern. Das Projekt wurde in vier regionale Netzwerke unterteilt (Westafrika, Ostafrika, Südafrika und Marokko), in denen die verschiedenen Forschungsaktivitäten wiederum in Teilprojekten und Arbeitspaketen gebündelt sind. Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen von BIOTA West, das in den drei westafrikanischen Ländern Benin, Burkina Faso und der Elfenbeinküste angesiedelt war. Die Inhalte der Arbeit sind Bestandteil des Teilprojektes CT2 „Landnutzungsänderungen: Landwirtschaft und Restauration“. Im zugrunde liegenden Arbeitspaket CT2T1WP1 wurde der Einfluss des „cash crop“ Anbaus auf die Biodiversität näher betrachtet.

1.2 Zielsetzung

Der Nordwesten Benins ist durch Ackerbau und extensive Weidewirtschaft geprägt. Neben traditionellen Feldfrüchten wie Sorghum, Maniok, Erdnüssen und Mais wird zunehmend Baumwolle für den Export angebaut. Die im Baumwollanbau eingesetzten Insektizide dienen der Schädlingsbekämpfung, führen aber gleichzeitig zu einer Kontamination von Boden, Wasser und Nicht-Zielorganismen. Durch ihre direkte toxische Wirkung oder die Bioakkumulation in Organismen innerhalb der Nahrungskette können Insektizide die Biodiversität negativ beeinflussen. Ziel dieser Arbeit war es daher, Insektizidrückstände in Umweltkompartimenten und ausgewählten Nicht-Zielorganismen unter dem Einfluss des Baumwollanbaus zu untersuchen. Als Untersuchungsgebiet wurden der Pendjari-Nationalpark und seine umgebenden landwirtschaftlich genutzten Flächen ausgewählt. Der Nationalpark repräsentiert ein geschütztes Areal ohne landwirtschaftliche Aktivitäten und Insektizideinträge. Die an den Park angrenzende Siedlungszone und teilweise auch die Pufferzone (Jagdzone) werden von Kleinbauern landwirtschaftlich genutzt, wobei der Baumwollanbau eine wichtige Rolle spielt.

Zunächst sollten die in der Untersuchungsregion im Baumwollanbau eingesetzten Insektizide sowie ihre Anwendungspraxis ermittelt werden. Im nächsten Schritt galt es, die Probenahme und den Probentransport an die örtlichen Gegebenheiten anzupassen. Weiterhin sollten aus der Literatur bekannte analytische Methoden an die biologischen Matrices und die ausgewählten Insektizide angepasst werden.

Bei der Wahl der Nicht-Zielorganismen galt es, Tiere zu wählen, die auf unterschiedlicher trophischer Ebene innerhalb der Nahrungskette stehen und unterschiedlich große Aktionsradien haben. Weiterhin sollten Tiere berücksichtigt werden, die seit dem Start des BIOTA Projektes im Jahr 2000 in vielfältiger Weise bereits erforscht und in der Literatur als Bioindikatoren für Insektizide bzw. andere Umweltschadstoffe diskutiert wurden. Aufgrund dieser Aspekte wurden als zu untersuchende Nicht-Zielorganismen Fledermäuse, Frösche/Kröten sowie Ameisen und Termiten ausgewählt.

Bei den Fledermäusen galt es, eine Art zu wählen, die häufig vorkommt und ein relativ großes Jagdgebiet besitzt und damit Insektizide über ein großes Einzugsgebiet akkumuliert. Zum Vergleich sollten eher kleinräumig jagende Arten gefangen und in die Untersuchungen mit einbezogen werden. Motten als eine wichtige Nahrungsquelle von Fledermäusen sollten hinzugezogen werden, um Informationen über die Anreicherung innerhalb der Nahrungskette zu erhalten. Bei den Amphibien galt es, eine eher landlebende Art mit relativ großem Lebensraum zu finden sowie eine eher am Wasser lebende Art mit kleinem Aktionsradius.

Bei den Arthropoden sollten für das Pendjari-Gebiet repräsentative Arten für die Insektizidrückstandsanalysen ausgewählt werden.

Um ein Gesamtbild der Insektizidverteilung in der Untersuchungsregion zu erhalten, sollten an den Probenahmestandorten auch Boden- und Wasserproben genommen und analysiert werden. Dabei galt es, die afrikanischen Partner aktiv mit einzubinden und in der analytischen Methodenentwicklung und Qualitätssicherung im Labor zu schulen (Capacity Building). Zur Ergänzung der Felddaten galt es, ökotoxikologische Experimente im Labormaßstab vor Ort durchzuführen. Dabei sollten Wirkungstests mit Kaulquappen der Krötenart *Bufo maculatus* und Akkumulationsexperimente mit der Ameisenart *Pachycondyla caffraria* neue Erkenntnisse zur Wirkung von Insektiziden in Nicht-Zielorganismen bringen. Im Rahmen des BIOTA-West-Verbundes fanden klimatische, ökologische und sozio-ökonomische Studien durch andere Arbeitsgruppen statt, deren Ergebnisse teilweise in die Durchführung der Arbeiten und die Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit einfließen. Die ermittelten Felddaten sowie die Ergebnisse der ökotoxikologischen Experimente sollten schließlich unter Hinzuziehung von Literaturdaten auf mögliche Auswirkungen auf die Nicht-Zielorganismen sowie mögliche negative Folgen auf die Biodiversität eingeordnet und bewertet werden.

2 Wissenschaftlicher Kenntnisstand

2.1 Das Projektgebiet

2.1.1 Charakterisierung des Gebiets

Das Projektgebiet liegt im Nordwesten Benins in der Provinz Atacora und umfasst den Pendjari-Nationalpark sowie die ihn umgebenden Puffer- und Siedlungszonen. Der Pendjari-Nationalpark bildet zusammen mit dem Arli- und dem W-Nationalpark einen Komplex von Nationalparks im Dreiländereck von Benin, Burkina Faso und Niger (Abb. 2-1). Geologisch betrachtet liegt der Pendjari-Park in der so genannten Volta-Depression, hauptsächlich bestehend aus Sandsteinen und Schiefern mit Höhen zwischen 105 und 200 m ü NN (CENAGREF 2004). Im Norden, Osten und Westen wird das Gebiet durch die Schwemmebene des Pendjari-Flusses, im Südosten durch das Atakora-Gebirge (Chaîne d'Atakora) begrenzt. Diese von NO nach SW verlaufende Bergkette setzt sich hauptsächlich aus Quarziten und Glimmerschiefern zusammen und erreicht Höhen bis zu 658 m ü NN (SAUERBORN-SCHELL ET AL. 1992).

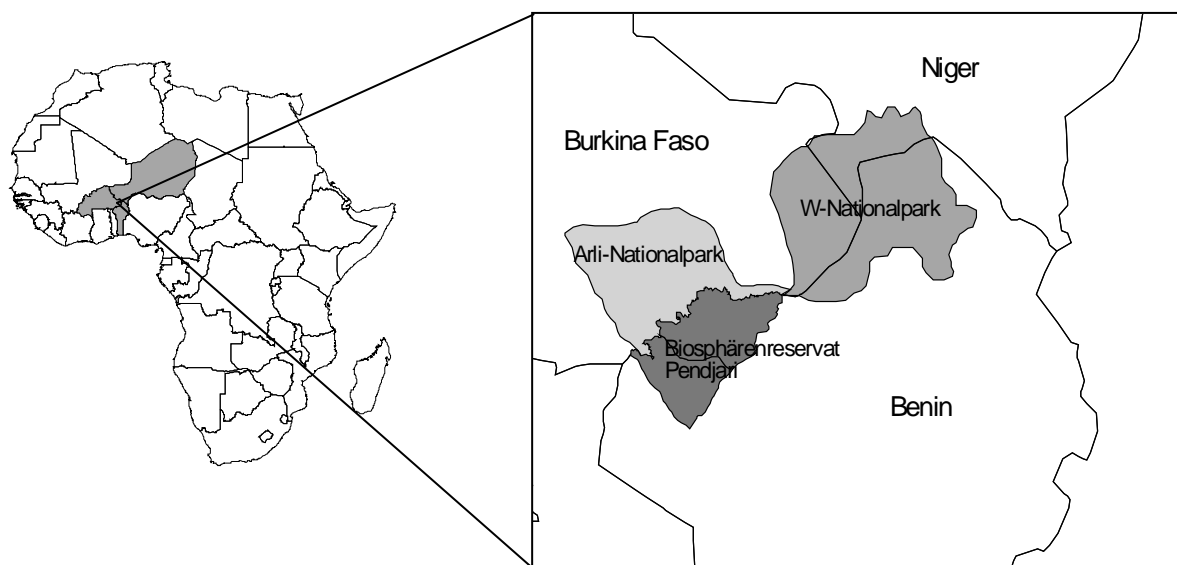


Abb. 2-1: Biosphärenreservat Pendjari im Nationalpark-Komplex der drei Länder Benin, Burkina Faso und Niger (verändert nach ZOMAHOUN 2002).

Klimatisch wird die Region der Sudan-Guinea-Zone zugerechnet (BUTTSCHARDT 2004). Diese ist durch eine unimodale Niederschlagsverteilung mit einer von Mai/Juni bis Oktober/November andauernden Regenzeit gekennzeichnet. Die mittleren jährlichen Niederschlagsmengen liegen zwischen 800 und 1400 mm (KNAPP 1973).

Im Rahmen des BIOTA Projektes wurden seit 2005 sieben Klimastationen im Projektgebiet installiert. Aufgrund von Problemen mit den Messgeräten und beim Aufzeichnen der Daten

ist jedoch nur ein lückenhafter Datensatz vorhanden. Fast vollständig liegen die Daten für die Station in Tanguiéta für das Jahr 2006 vor. Die Daten repräsentieren gut die für das Gebiet charakteristische Niederschlags- und Temperaturverteilung (vgl. Abb. 2-2).

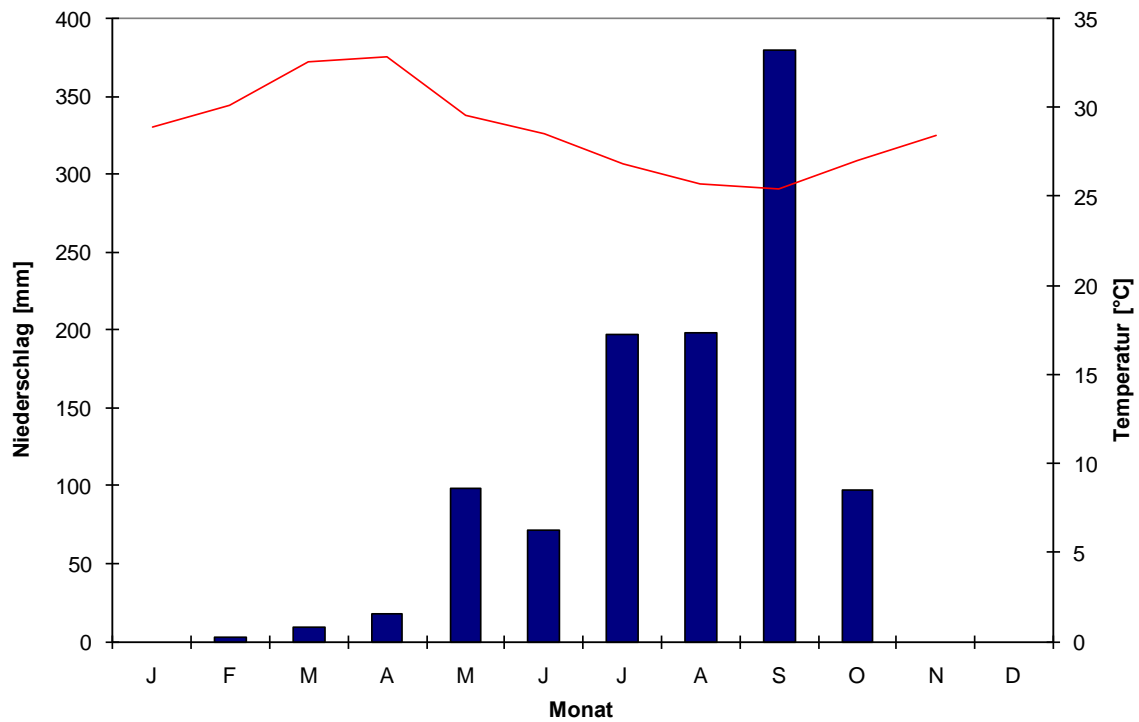


Abb. 2-2: Klimadiagramm von Tanguiéta (N 10°37'37,8'' E 1°16'8,1''; 239 m) für das Jahr 2006 (FALK 2009).

Die Niederschläge erreichen ihr Maximum im September bei einer Gesamtniederschlagsmenge von 1074 mm. Typisch sind geringe Temperaturschwankungen im Verlaufe eines Jahres mit einem Maximum im März/April. Die Jahresdurchschnittstemperatur liegt bei 28,7 °C.

Der jahreszeitliche Verlauf der Witterung kann vor allem durch die Verlagerung der innertropischen Konvergenz (ITC) erklärt werden. Im Sommer bringt die Verschiebung der ITC nach Norden feuchte Äquatorialluft (Monsun) mit sich. Die Verlagerung der ITC im Winter nach Süden lässt das Gebiet unter den Einfluss des NE-Passates stehen. Dieser bringt sehr trockene, heiße und staubreiche Luftmassen mit sich und wird auch als Harmattan bezeichnet (HÄCKEL 1999).

Das beschriebene Klima bedingt eine tiefgründige chemische Verwitterung der Böden. Bodenbildende Prozesse sind Lessivierung (Tonverlagerung) und damit verbundene Bildung von Tonanreicherungshorizonten. In Benin nehmen Fersiallite (Alisole nach FAO 1998) 75% der Landesfläche ein (STURM 1993). Dies sind saure aluminiumreiche Böden mit einem

tonreichen dichten Unterbodenhorizont, der während der Regenzeit Staunässe verursacht. Die Böden sind für die landwirtschaftliche Nutzung geeignet und liefern nach Düngung und Kalkung gute Erträge (ZECH 2002).

Nach der vegetationskundlichen Gliederung Afrikas von WHITE (1983) gehört Benin zur Zone „Sudanian regional centre of endemism“. Diese Zone besteht aus verschiedenen Vegetationstypen, wobei das Untersuchungsgebiet im „Undifferentiated Sudanian woodland“ (soudanienne forêt claire indifférenciée) liegt. Ursprüngliche Vegetationsformen waren hier die regen- bzw. sommergrünen Trockenwälder (ANHUF und FRANKENBERG 1991). Die Primärvegetation wurde jedoch durch anthropogene Einflüsse wie Abholzung, Weidenutzung und Brandrodung weitgehend zerstört, sodass heute verschiedene Savannenformationen das Landschaftsbild prägen. Dominierend sind dabei Arten aus der Familie der Flügelsamengewächse (*Combretaceae*) sowie die zur Familie der Süßgräser (*Poaceae*) gehörenden *Andropogonoideae* (*Andropogon* spp., *Hyparrhenia* spp.), die eine nicht zusammenhängende Grasschicht bilden (LE HOUÉROU 2009).

2.1.2 Biosphärenreservat Pendjari

Das Biosphärenreservat Pendjari (Réserve de Biosphère de la Pendjari), bestehend aus dem Pendjari-Nationalpark, der Pufferzone und der Siedlungszone (vgl. Abb. 2-3) umfasst eine Fläche von rund 479.000 ha. Der Nationalpark, die sog. Kernzone, steht unter striktem Schutz. In der Puffer- oder Jagdzone (Zone Cynégétique) ist die saisonale Jagd, insbesondere für Touristen, erlaubt. In der Siedlungszone (Zone d'Occupation Contrôlée; ZOC) wohnen etwa 30.000 Menschen verteilt auf ca. 30 Dörfer und die Kleinstadt Tanguéta. Das Gebiet wird von der Bevölkerung für Ackerbau und Weidewirtschaft genutzt, wodurch die Vegetation in hohem Maße degradiert ist (BUTTSCHARDT 2004).

In Tab. 2-1 sind die Entwicklungsstufen des Biosphärenreservates vom Jahr 1954, der Gründung des Parks als Tierreservat, bis zum Jahr 1986, als er Teil des UNESCO-Biosphärenreservats wurde, aufgezeigt.

Tab. 2-1: Entwicklungsstadien des Biosphärenreservats Pendjari (CENAGREF 2004).

Jahr	Status
1954	Park wurde als Tierreservat unter Schutz gestellt (Réserve totale de Faune de la boucle de la Pendjari)
1959	Erschaffung der Pufferzonen „Zones cynégétiques de la Pendjari“ und „Zones cynégétiques de l'Atacora“
1961	Ernennung zum Nationalpark (Parc national de la Pendjari)
1986	Ernennung zum UNESCO-Biosphärenreservat (Réserve de Biosphère)

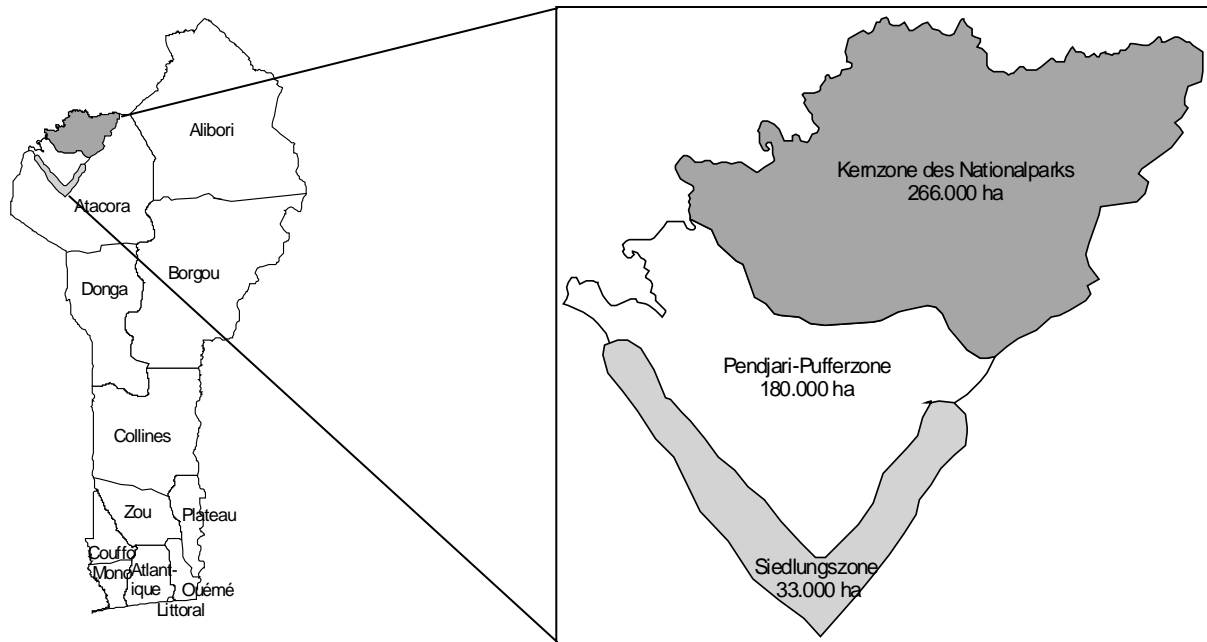


Abb. 2-3: Der Pendjari-Nationalpark mit angrenzender Puffer- und Siedlungszone in der Provinz Atacora im Norden Benins (verändert nach ZOMAHOUN 2002).

Für das Management des Biosphärenreservats ist die 1996 gegründete Abteilung für Naturschutzverwaltung CENAGREF (Centre National de Gestion des Réserves de Faune) zuständig. Diese ist der Forstverwaltung des Agrarministeriums unterstellt und erhält organisatorische und finanzielle Hilfe durch die GTZ (Gesellschaft für technische Zusammenarbeit). Die Aufgaben des CENAGREF umfassen die Wildtierbewirtschaftung, die Bewirtschaftung der Naturressourcen sowie die Förderung der Naturschutzarbeit. Außerdem soll eine enge Zusammenarbeit mit der Anrainerbevölkerung stattfinden. Das Pendjari-Gebiet ist ein seit Jahrhunderten extensiv genutzter Siedlungsbereich, woraus eine enge Beziehung zwischen Mensch und Natur resultiert (BUTTSCHARDT 2004). Der in den letzten Jahren steigende Flächenbedarf für die Nahrungs- und Exportproduktion führt jedoch zu einem größer werdenden Nutzungsdruck auf die Naturressourcen in Umfeld des Parks. Um die Nutzungsinteressen der Bevölkerung mit den Schutzinteressen, die vom CENAGREF vertreten werden, in Einklang zu bringen, wurde 1996 der Verein AVIGREF (Association Villageoise de Gestion des Réserves de Faune) ins Leben gerufen. Dieser ist in jedem Dorf der Siedlungszone durch ein Komitee vertreten und soll so die Berücksichtigung der Interessen der lokalen Bevölkerung gewährleisten (ZOMAHOUN 2002).

Der Nationalpark weist eine große faunistische Vielfalt auf. Neben herbivoren Großsäugern wie Büffeln, Elefanten, Nilpferden und Antilopen beherbergt der Park auch karnivore Arten wie Löwen, Hyänen und Geparden (VERSCHUREN 1988). Weiterhin leben im Park viele kleinere Säuge- und Nagetiere, Reptilien (Krokodile und Warane), Amphibien und zahlreiche Insekten (u.a. Schmetterlinge, Libellen, Termiten und Ameisen). Es wurden bisher 378

Vogel- und 62 Fischarten identifiziert. Die räumliche Verteilung der Fauna steht in engem Zusammenhang mit dem Angebot an Wasser. Hauptwasserader ist der Pendjarifluss und die Wasserbecken (u.a. Mare Yangouali, Mare Sacré und Mare Bali) im Einzugsgebiet des Flusses (CENAGREF 2004).

In regelmäßigen Abständen auftretende Feuer sind seit Jahrtausenden natürliche Prozesse der Savannen (KNAPP 1973). Heute gehört der Einsatz von Feuer in den Savannenregionen Westafrikas zu den üblichen Werkzeugen des Landnutzungsmanagements und sie haben großen Einfluss auf den Naturhaushalt. Nach Beschluss der beninischen Regierung soll der Einsatz von Bränden zu einem frühen Zeitpunkt (zu Beginn der Trockenzeit) erfolgen (STURM 2002). Die von der Parkverwaltung meist im Dezember gelegten Feuer sollen zum einen größere Brände im weiteren Verlauf der Trockenzeit verhindern, zum anderen soll die Sichtbarkeit der Wildtiere für die Touristen verbessert sowie die Biotopvielfalt erhöht werden (SAUERBORN-SCHELL ET AL. 1992).

2.1.3 Landnutzung

Die Siedlungszone und teilweise auch die Pufferzone des Pendjari-Biosphärenreservats sind geprägt durch Ackerbau und extensive Weidewirtschaft. In der Weidewirtschaft spielt vor allem die Rinderhaltung eine wichtige Rolle. Diese folgt einem Beweidungszyklus, der vor allem von den jährlichen klimatischen und örtlichen Gegebenheiten beeinflusst wird. Im Laufe eines Jahres werden je nach Dauer und zurückgelegter Strecke vier Perioden der Weidenutzung unterschieden: die tägliche Beweidung, die kleine Transhumanz (saisonale Fernweidewirtschaft), die Ernteperiode und die große Transhumanz (ZOMAHOUN 2002).

Die Anrainerbevölkerung lebt unmittelbar vom Anbau, der Weiterverarbeitung und dem Verkauf landwirtschaftlicher Produkte. Zu den Hauptezeugnissen gehören Mais, Maniok, Erdnüsse und Sorghum für den Eigenbedarf sowie Baumwolle für den Export (ZOMAHOUN 2002). Die klimatischen Anforderungen einiger dieser Anbaukulturen sind in Tab. 2-2 zusammengefasst.

Tab. 2-2: Klimatische Anforderungen einiger Anbaukulturen (nach LE HOUÉROU 2009).

Art/Sorte	Länge der Anbauperiode [d]	Benötigte Niederschlagsmenge [mm]	Optimale Wachstumstemperatur [°C]	Kg Wasser für Produktion von 1 kg TM
Baumwolle (Gossypium hirsutum)	130-180	700-1500	30 ± 5	300-700
Mais (Zea mays)	80-130	600-1200	25 ± 5	30-700
Maniok (Manihot esculenta)	180-300	1200-1500	28 ± 5	300-700

Bei der Bearbeitung der Ackerflächen überwiegt die Handarbeit unter Verwendung von Hacken. Zur Erntezeit sind alle verfügbaren Arbeitskräfte, Haushaltsmitglieder und saisonale Gastarbeiter involviert. Die landwirtschaftliche Nutzung unterliegt einem Feld-Brache-Zyklus. Nach fünf Anbaujahren in bestimmten Fruchtfolgen (vgl. Tab. 2-3) folgt eine bis zu 16 Jahre dauernde Bracheperiode. Diese wird seit den letzten Jahren aufgrund des zunehmenden ackerbaulichen Flächenbedarfs stellenweise verkürzt (ZOMAHOUN 2002).

Tab. 2-3: Typische Fruchtfolgen in der Siedlungszone des Pendjari Biosphärenreservats (ZOMAHOUN 2002).

Anbau-jahr	Fruchtfolge A Getreide-Baumwolle		Fruchtfolge B Erdnuss-Getreide-Baumwolle	Fruchtfolge C Knollen-Getreide
1.	Baumwolle	Mais	Erdnuss	Yams
2.	Mais	Baumwolle	Mais/Hirse	Mais/Sorghum/Hirse/Reis
3.	Baumwolle	Mais	Sorghum/Hirse/Baumwolle	Brache
4.	Mais	Baumwolle	Erdnuss/Hirse/Sorghum/Mais	Reis
5.	Bohnen	Bohnen	Maniok/Bohnen	Maniok/Bohnen

In Benin werden ca. 21% der Landesfläche (23.000 km²) landwirtschaftlich genutzt. Der größte Teil der Bevölkerung (56%) ist im landwirtschaftlichen Sektor beschäftigt. Die Landwirtschaft in Benin hat einen Anteil von 38% am Bruttoinlandsprodukt (BIP), was deren große Bedeutung für die Wirtschaft zeigt (MINOT und DANIELS 2002). Der Anbau von Feldfrüchten findet auf von Kleinbauern bewirtschafteten Feldern statt. Die einzelnen Feldflächen sind durchschnittlich 3-10 ha groß (HUSSEIN 2004).

2.1.4 Baumwollanbau

Im Jahr 2001 bauten etwa 130 Länder weltweit ca. 20 Mio. Tonnen Baumwolle im Wert von US\$ 20 Mrd. an (BAFFES 2004). Die Hauptproduzenten sind China und die USA mit je einem Anteil von rund 20% an der Weltmarktproduktion, gefolgt von Indien (13%) und Pakistan (9%). Die West- und Zentralafrikanischen Staaten haben zusammen einen Anteil von rund 5% an der weltweit produzierten Baumwolle (BAECKER 2004). In vielen Entwicklungsländern sind „cash crops“ wie Baumwolle ein wichtiger Wirtschaftsfaktor. In Benin hat der Baumwollsektor einen Anteil von 10-15% am Bruttoinlandsprodukt und bietet rund 325.000 Kleinbauernfamilien ein Auskommen (BURMANN 2005). In der Region Atacora bauen 37% der Farmer Baumwolle an (MINOT und DANIELS 2002). Auch für andere Wirtschaftsbereiche wie Transportwesen, Straßenbau, Baumwollentkernung, Forschung und Beratung ist der Baumwollanbau von Bedeutung (BURMANN 2005).

Die durchschnittlichen Erträge an Baumwollfasern variieren beträchtlich zwischen den Entwicklungsländern und den Industriestaaten. Der weltweite Durchschnittsertrag lag 2003/04 bei 714 kg/ha (IEEP 2005). Da in den meisten Entwicklungsländern die Baumwolle

von Kleinbauern im Regenfeldbau produziert wird, liegen die Erträge weit unterhalb des weltweiten Durchschnitts (vgl. Abb. 2-4) (IEEP 2005).

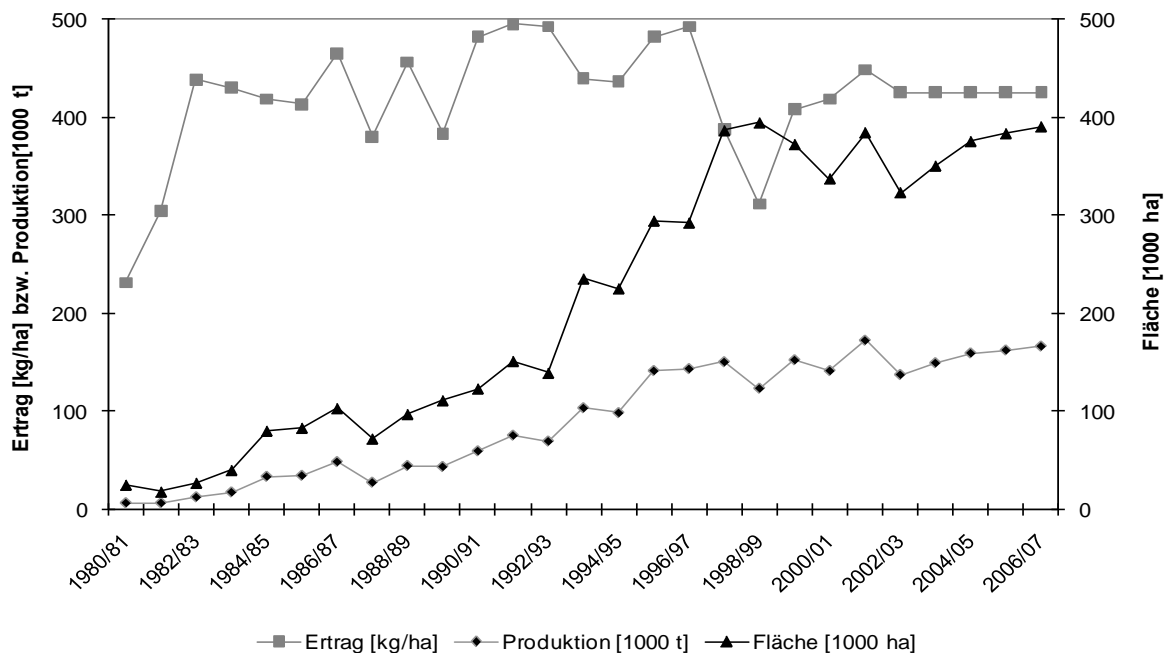


Abb. 2-4: Ertrag, Produktion und Anbaufläche von Baumwolle in Benin in den Jahren 1980/81 bis 2006/07 (ICAC 2002).

Generell zeigt sich, dass in Benin die Flächen für den Baumwollanbau ausgeweitet und die Produktion gesteigert wird, der Ertrag aber in etwa gleich bleibt (vgl. Abb. 2-4). Allerdings schwanken die Erträge beträchtlich in den drei verschiedenen Anbauregionen des Landes. Im Norden und der Mitte des Landes werden höhere Erträge als im Süden erzielt, da dieser mit seinem humiden Klima nicht optimal für den Baumwollanbau geeignet ist. So lag der Ertrag 2003 in den Provinzen Atacora-Donga bei 533 kg/ha, in den südlichen Provinzen Mono-Couffo dagegen bei 383 kg/ha (AIC/PARFC 2004). Allgemein sind folgende Gründe für Ertragseinbußen verantwortlich (MATTHESS ET AL. 2005):

- Die Baumwollsaamen werden nicht rechtzeitig an die Bauern geliefert. Auch kommt es zu falscher Lagerung der Samen bis zur Auslieferung, was deren Qualität beeinträchtigt.
- Durch organisatorische Mängel kommt es zu verspäteter Aussaat der Baumwollsaamen und verzögerter Applikation von Düngern und Insektiziden.
- Durch die fehlende Bereitstellung von Düngemitteln und Insektiziden für andere landwirtschaftliche Produkte kommt es zu einer Umwidmung der für Baumwolle vorgesehenen Mittel z.B. für die Nahrungsmittelproduktion, wodurch die Baumwollpflanzen selbst nicht die empfohlenen Mengen erhalten.

Der Baumwollsektor in Benin war lange Zeit durch die Monopolstellung der Société Nationale pour la Promotion Agricole (SONAPRA) gekennzeichnet. Diese war für alle Stufen des Produktionsprozesses (Import und Verteilung von Saatgut und anderen Produktionsmitteln wie Düngemittel und Insektizide, Bereitstellung von Krediten und andere Dienstleistungen für Produzenten, Entkernung und Export) zuständig (BAECKER 2004). In den 1990er Jahren kam es in Benin zu einem Strukturwandel und umfangreichen Reformen im Baumwollsektor. So entstanden neben den zehn staatlichen Baumwollbetrieben der SONAPRA seit 1994 acht weitere private Betriebe (LINARD 2003). Im Zuge der Reformen entstand die Association Interprofessionnelle du Coton (AIC), die das Dach aller privaten Akteure (Bauern, Inputanbieter, Entkerner) bildet. Durch die AIC sollen die zentralen Aspekte der Baumwollwirtschaft wie Festlegung der Preise, Beratung, Forschung und Straßenbau organisiert werden (BURMANN 2005). Zu Beginn und während der Anbausaison (Juni-September) erhalten die Bauern Inputs in Form von Baumwollsaamen, Düngemitteln und Insektiziden auf Kreditbasis. Nach der manuellen Ernte im Oktober wird die Baumwolle von den Bauern an zentralen Stellen in den Dörfern zusammengetragen, wo sie gewogen, auf LKWs verladen und zur Entkernungsanlage transportiert wird. Kurze Zeit nach Ablieferung der Baumwolle sollen die Bauern entsprechend ihrer abgegebenen Menge ausbezahlt werden. Der zuvor gewährte Inputkredit wird mit dem Baumwollpreis verrechnet (BURMANN 2005). Immer wieder kommt es jedoch zu organisatorischen Mängeln und die Bauern bekommen ihr Geld mit deutlichem Verzug (LINARD 2003). Trotzdem bevorzugen viele Bauern in Benin den Anbau von Baumwolle. Dadurch beziehen die Bauern mineralischen Dünger und Insektizide, was aus ökonomischen Gründen für andere Feldfrüchte nicht möglich ist (STURM 1993). Diese Inputs werden dann nicht nur für die Baumwolle, sondern auch für die anderen Anbaukulturen verwendet, was deren Ertrag steigert (MATTHESS ET AL. 2005). Außerdem gehört Baumwolle zu den profitabelsten Anbaukulturen in Benin. Durch ihre Anpflanzung ist es den Bauern möglich, direkte monetäre Einkünfte zu erzielen (TON und WANKPO 2004).

2.2 Pestizide im Baumwollanbau

2.2.1 Pestizideinsatz im Baumwollanbau und mögliche Alternativen

Bei kaum einer anderen Pflanze ist die Zahl der Insekten, die als Schädlinge auftreten, so hoch wie bei der Baumwolle. Ohne den Einsatz von Insektiziden würde mehr als ein Drittel des Ertrags dem Schädlingsbefall zum Opfer fallen (DOLLACKER 1996). Den größten Schaden verursachen die Kapselraupen, für deren Bekämpfung die mehrmalige Applikation von Kontaktinsektiziden notwendig ist. In den USA verursacht der Baumwollkapselkäfer

(*Anthonomous grandis Boheman*) die meisten Schäden, in Afrika, Asien und Australien ist es der Baumwollkapselwurm (*Helicoverpa armigera*). Dieser macht innerhalb von 35-50 Tagen vier Entwicklungsstadien durch (Ei, Larve, Verpuppung, Motten). Die Raupen verursachen Fraßschäden an Trieben, Blättern, Blüten und Früchten. Auch Blattläuse, Blattflöhe und Spinnmilben können zu großen Ertragseinbußen führen (REHM und ESPIG 1996).

Baumwolle wird auf 2,4% der weltweit ackerbaulich genutzten Flächen angebaut, benötigt jedoch 11% aller verkauften Pestizide. Dabei nehmen mit 67% den größten Anteil die Insektizide ein, gefolgt von 22% bei den Herbiziden (SOTH 1999). Entwicklungsländer haben momentan einen Anteil von 25% am globalen Pestizidverbrauch (BOCHUM ET AL. 2008). Der Anbau von Baumwolle und der damit einhergehende Einsatz von Pestiziden haben vielfältige negative Auswirkungen (ECOBICHON 2001, IEEP 2005; BOCHUM ET AL. 2008):

- Verschmutzung von Grund- und Oberflächenwasser durch Auswaschen/Versickern von Pestiziden und Dünger.
- Schädigung von im Boden lebenden Mikroorganismen durch chemische Mittel; dadurch Verdichtung der Böden und Verlust der Bodenfruchtbarkeit.
- Hoher Wasserverbrauch bei Anbau unter Bewässerung, was negativen Einfluss auf den Wasserhaushalt hat und teilweise zur Absenkung des Grundwasserspiegels führt.
- Habitatzerstörung durch Umwandlung von natürlichen Flächen in Ackerland (Abholzung).
- In Entwicklungsländern werden Ackerflächen, die eigentlich für den Anbau von Lebensmitteln benötigt werden, für die Anpflanzung von Baumwolle verwendet.
- Notwendigkeit höherer Dosen an Pestiziden, da Resistenzen der Schädlinge auftreten.
- Ökonomische Belastungen durch hohe Kosten zur Schädlingsbekämpfung und gleichzeitig fallende Rohstoffpreise.
- In Ländern wie Benin, wo die Alphabetisierungsrate gering ist und unter Armutsbedingungen gewirtschaftet wird, herrscht oft Unwissenheit über die eingesetzten Pestizide. Oftmals werden die Pestizide unsachgemäß gelagert und die Applikation erfolgt ohne Schutzvorkehrungen. Auch werden ausgediente Pestizidbehälter als Transport und Aufbewahrungsgefäße zweckentfremdet.

Die jährlich weltweit hergestellte Menge an Pestiziden beläuft sich auf 3 Mio. Tonnen, das entspricht etwa 1-2 kg pro ha landwirtschaftlicher Nutzfläche. Je nach Wirkungsweise bzw. Zielorganismus werden die Pestizide eingeteilt in Insektizide (gegen Insekten), Herbizide (gegen Unkräuter), Fungizide (gegen Pilze), Akarizide (gegen Spinnmilben), Aphizide (gegen Blattläuse) usw. Bis in die 1960er Jahre gehörten die meisten Insektizide der Gruppe der

organischen Chlorverbindungen (z.B. Aldrin, DDT, Endosulfan, Lindan) an. Da viele dieser Substanzen nicht selektiv wirken, persistent sind und häufig Resistenzen verursachen, sind die meisten heute verboten. Ab den 1970er Jahren wurden sie durch organische Phosphorverbindungen (z.B. Malathion, Parathion) ersetzt. Vorteil dieser Substanzen ist ihre relativ schnelle Abbaubarkeit und dass sie in der Lage sind, in die Pflanze einzudringen und so auch gegen saugende Insekten wirken. Gleichzeitig wurden auch Carbamate entwickelt und vielfach eingesetzt. Sowohl die organischen Phosphorverbindungen als auch die Carbamate sind als bienengefährlich einzustufen. Ab 1977 kamen die synthetischen Pyrethroide (z.B. Cypermethrin, Deltamethrin, Fenvalerat) als neue Wirkstoffgruppe auf den Markt. Diese wurden durch chemische Abwandlung des Natur-Pyrethrums, ein aus Chrysanthemum-Arten gewonnener Stoff, hergestellt. Die Pyrethroide zeichnen sich durch höhere Stabilität und bessere biologische Wirkung gegenüber dem Pyrethrum aus. Heute gehören die Pyrethroide zu den wirksamsten Insektiziden. Sie sind bienen- und fischtoxisch, jedoch kaum giftig für Säugetiere. Ihr Marktanteil liegt bei über 30% (NENTWIG 2005).

In Westafrika wurde die Baumwollpflanze seit den 1950er bis Ende der 1980er mit einer Mischung aus DDT/Endosulfan/Methylparathion behandelt. Der Baumwollkapselwurm (*Helicoverpa armigera*) zeigte immer öfter Resistenzerscheinungen was immer höhere Insektiziddosen zur Folge hatte. Nach dem Einsatz von Pyrethroiden Ende der 1980er ging der Befall durch den Baumwollkapselwurm stark zurück und die Erträge konnten stetig gesteigert werden. Ende der 1990er Jahre kam es jedoch zu erneuten Resistenzerscheinungen des Baumwollkapselwurms (MARTIN ET AL. 2000). Viele westafrikanische Länder, unter ihnen Benin, erlaubten daraufhin in der Anbausaison 1999/2000 die Wiedereinführung des Organochlorinsektizids Endosulfan (MARTIN ET AL. 2000). Mit der Wiedereinführung von Endosulfan traten in Benin eine erhöhte Anzahl an Vergiftungsfällen auf. Die Aufklärung durch verschiedene Kampagnen und Radiosendungen konnte das Problem bis heute nicht lösen (PERSCHAU 2006). Momentan werden in Westafrika im Baumwollanbau sechs aufeinanderfolgende Applikationen durchgeführt. Die ersten beiden erfolgen mit Endosulfan, die vier weiteren mit einer Mischung aus Pyrethroiden und Organophosphaten. Durch den Einsatz der verschiedenen Insektizide konnten die Resistenzerscheinungen des Baumwollkapselwurms gestoppt und auch andere Schädlinge wie Blattläuse und Zikaden besser unter Kontrolle gebracht werden (MARTIN ET AL. 2000).

Mehrere westafrikanische Länder (unter ihnen auch Benin) gehören der zwischenstaatlichen Organisation CILSS (Comité Permanent Inter Etats de lutte contre la Sécheresse dans le Sahel) an. Diese erarbeitete 1992 eine Regelung zur Registrierung von Pestiziden in den CILSS Mitgliedsstaaten. Um die Regelungen auf regionaler Ebene durchzusetzen wurde das

CSP (Comité Sahélien des Pesticides) gegründet. Es besteht aus zwei Experten jedes Mitgliedstaates und bewertet die Produktzulassungen von Pestiziden der agrochemischen Konzerne und entscheidet daraufhin, ob die Pestizide in den Mitgliedsstaaten angewendet werden können. Das CSP entschied sich 2007 für ein Verbot von Endosulfan. Folgende Gründe waren dabei ausschlaggebend (PAN/IPEN 2009):

- Vergiftungsfälle bei Menschen und ökologische Bedenken.
- Resistenzentwicklung von Schädlingen gegenüber Endosulfan.
- Fehlen einer systematischen Überwachung nachteiliger Auswirkungen von Endosulfan.
- Schwierigkeiten bei der Einhaltung empfohlener Schutzmaßnahmen durch die in Westafrika gegebenen Bedingungen.
- Sozioökonomische Auswirkungen (z.B. Kosten für Farmer).
- Schlechtes Image von Endosulfan bei FAO, IFCS, EU etc.
- Vorhandensein effektiver alternativer Methoden zu Endosulfan.

Am 16. Februar 2008 schloss sich die Regierung Benins dem Verbot von Endosulfan an (VODOUHE ET AL. 2008). In Benin lagerten 2008 noch 576.000 Liter Endosulfan, welches vor dem Einsatz eines neuen Insektizids aufgebraucht werden soll (PAN/IPEN 2009). Nach und nach soll dann der Ersatz mit der von Bayer CropScience auf den Markt gebrachten Insektizidformulierung Tihan 175 erfolgen. Tihan enthält als aktive Bestandteile Flubendiamid und Spirotetramat. Diese werden als weniger toxisch eingestuft und sind leicht abbaubar.

Neben dem konventionellen Baumwollanbau etablieren sich seit einiger Zeit auch alternative Anbaumethoden. Eine davon ist die Baumwollproduktion mit Pflanzenschutz basierend auf Schadschwellen (Lutte Etagée Ciblée - LEC). Hierbei appliziert der Bauer die Insektizide nicht automatisch in festen Zeitabständen, sondern zählt die Schädlinge auf seinem Feld und spritzt erst ab einer bestimmten Schadschwelle. Studien in Benin haben gezeigt, dass die Methode ökonomische und ökologische Vorteile aufweist (MATTHESS ET AL. 2005). Eine weitere Alternative ist Baumwolle aus ökologischem Anbau. Unterstützt wird der Anbau seit 1996/97 von OBEPAB (Organisation Béninoise pour la Promotion de l'Agriculture Biologique), einer Organisation zur Förderung des ökologischen Landbaus. Um Schädlinge zu bekämpfen, wird ein Präparat aus den Samen des Neembaumes eingesetzt. Neem enthält eine Vielzahl verschiedener Inhaltsstoffe, von denen bisher 25 identifiziert werden konnten. Von besonderer Bedeutung ist das insektizid wirkende Azadirachtin. Azadirachtin verursacht Wachstumsstörungen im Larvenstadium von Insekten, gegenüber Säugetieren zeigt es nur eine sehr geringe akute Toxizität (SCHMUTTERER 1995). Die Produktion von Bio-Baumwolle in Benin wurde von 5 t im Jahr 1997 auf 379 t im Jahr 2005 gesteigert (BAIER und

JAISLI 2005). Die positiven gesundheitlichen und umwelttechnischen Aspekte veranlassen immer mehr Bauern in Benin dazu, Bio-Baumwolle anzubauen. Die bereits in vielen Ländern eingeführte transgene Baumwolle (Bt-Baumwolle) wurde in Benin bisher nicht verwendet (MATTHESS ET AL. 2005). Bei der Bt-Baumwolle werden Gene des Bodenbakteriums *Bacillus thuringiensis* in die DNS der Baumwolle transferiert. Die Pflanze bildet dadurch permanent Bt-Toxine, die auf verschiedene Schadinsekten spezifisch toxisch wirken.

2.2.2 Auswahl der zu untersuchenden Wirkstoffe und deren Charakterisierung

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, werden während des Baumwollanbaus verschiedene Wirkstoffgruppen von Insektiziden verwendet, die sich in ihrem chemischen Aufbau unterscheiden. Es werden sowohl die schon lange bekannten Organochlor- und Organophosphat-Insektizide und Pyrethroide verwendet, als auch die neuen Klassen der Nikotinoide, Tetransäure-Derivate und Phthalsäurediamide. Im Folgenden werden die Wirkstoffgruppen und deren Wirkungsmechanismen näher erläutert.

Die **Organochlor-Verbindungen** zeichnen sich durch hohe insektizide Wirksamkeit, lange Wirkungsdauer, breites Wirkungsspektrum, einfache Herstellung und Handhabung sowie geringe akute Toxizität gegenüber Warmblütern aus. Diese positiven Eigenschaften führten dazu, dass sie lange Zeit eine wichtige Rolle im Pflanzenschutz spielten. In den 1960er Jahren erkannte man jedoch, dass sich diese Verbindungen durch ihre Persistenz und ihre lipophilen Eigenschaften in der Nahrungskette anreichern (THIER und FREHSE 1986). In vielen Ländern bestehen daher heute Anwendungsverbote oder –beschränkungen für die meisten der Organochlor-Verbindungen (NENTWIG 2005). Die chlorierten Kohlenwasserstoffe wirken als Nervengift (vgl. Abb. 2-5), wobei sie nach ihrem Wirkmechanismus in zwei verschiedene Gruppen eingeteilt werden: die DDT-Gruppe und die Cyclodien-Gruppe (COATS 1990).

Im Baumwollanbau in Nordbenin wird die Organochlor-Verbindung Endosulfan eingesetzt. Die verwendete Formulierung besteht aus einem technischen Gemisch von α - und β -Endosulfan im Verhältnis 7:3. Die beiden Isomere unterscheiden sich durch die räumliche Stellung der Sulfitgruppe (vgl. Tab. 2-4). Das α -Isomer zeigt eine dreimal höhere Toxizität als das β -Isomer. Durch abiotische Hydrolyse, Oxidation und Metabolisierung wird Endosulfan unter natürlichen Bedingungen abgebaut. Hauptmetabolit ist Endosulfansulfat, das eine ähnliche Toxizität wie die Ausgangsverbindungen aufweist. Die n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (vgl. Tab. 2-4) zeigen das hohe Potential der Substanzen zur Bioakkumulation. Trifft Endosulfan nach der Applikation auf die Pflanze, geht ein Großteil

durch Volatilisation von der Pflanzenoberfläche verloren, die verbleibende Menge wird innerhalb weniger Wochen abgebaut. Im Boden werden α - und β -Endosulfan stark adsorbiert und sind dadurch wenig mobil. Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit und relativ schnellem Zerfall in Wasser (Tage bis Wochen) sind hier nur geringe Mengen nachweisbar. Im tierischen Organismus wird Endosulfan zu lipophilen Substanzen, welche im Fettgewebe akkumulieren und in hydrophilere Substanzen, die ausgeschieden werden, metabolisiert. Es zeigt eine hohe akute und chronische Toxizität gegenüber Vertebraten. Endosulfan besitzt eine extrem hohe Toxizität gegenüber aquatischen Organismen und ist stark fischtoxisch (SUTHERLAND ET AL. 2004). Aufgrund seiner negativen Eigenschaften auf die Umwelt ist Endosulfan seit 2005 in der EU nicht mehr zugelassen (WALDMANN 2010).

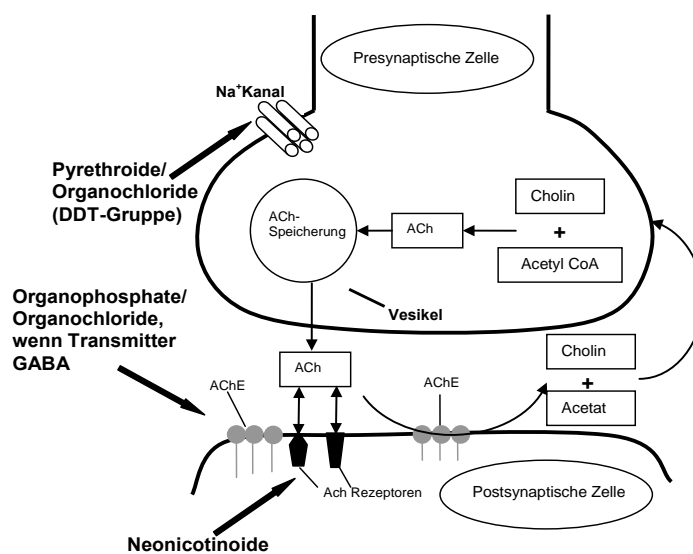


Abb. 2-5: Wirkungsweise der neurotoxischen Insektizide (nach BAYER CROPSCIENCE 2009, verändert).

Die **Organophosphat-Insektizide** werden seit Ende des zweiten Weltkrieges landwirtschaftlich genutzt. Die Kontaktinsektizide zeichnen sich durch ein breites Wirkungsspektrum aus und viele weisen neben der insektiziden Wirkung auch nematizide und/oder akarizide Eigenschaften auf. Bei der Mehrzahl der Substanzen handelt es sich um Ester der ortho-Phosphorsäure oder der Thiophosphorsäuren. Die Ester sind leicht hydrolytisch spaltbar und können von Pflanzen, Tieren und Mikroorganismen relativ leicht abgebaut werden. Aufgrund ihres teilweise lipophilen Charakters können sie aber auch im Fettgewebe des menschlichen oder tierischen Organismus akkumulieren. Die Organophosphate haben meist eine hohe akute aber eher geringe chronische Toxizität (THIER und FREHSE 1986). Die akute toxische Wirkung der Phosphorsäureester liegt in ihrer Fähigkeit, Acetylcholin-Esterase (AChE) irreversibel zu hemmen (WARE und WHITACRE 2004, vgl. Abb. 2-5).

Pyrethroide besitzen eine schnell eintretende Kontakt- und Fraßwirkung gegen fast alle Insekten (ausgenommen Schildläuse, Milben und bodenlebende Arten). Sie zeigen sowohl eine schnelle Anfangswirkung als auch eine lange Wirkungsdauer und sind schon in niedrigen Mengen wirksam. Sie zeigen eine relativ geringe Toxizität gegenüber Säugetieren und einen z.T. schnellen Abbau in der Umwelt. Nachteilig ist ihre Giftigkeit gegenüber Fischen und Bienen, wobei letztere zum Teil durch eine gleichzeitige Repellent-Wirkung nicht zum Tragen kommt. Die Pyrethroide teilt man nach ihrer Grundstruktur und der daraus resultierenden unterschiedlichen toxikologischen Wirkung in zwei Gruppen ein. Typ I besitzt keine Cyanogruppe und die toxische Wirkung zeigt sich in einfachen Vergiftungserscheinungen und Tremor des ganzen Körpers. Typ II-Pyrethroide enthalten eine Cyanogruppe und bewirken lang anhaltende Folgen von Nervenimpulsen. Die im Projektgebiet im Baumwollanbau eingesetzten Pyrethroide β -Cyfluthrin, λ -Cyhalothrin und Cypermethrin gehören dem Typ II an. Alle Pyrethroide haben den gleichen Wirkmechanismus und zeigen eine ausgeprägte neurotoxische Wirkung (vgl. Abb. 2-5). Pyrethroide werden durch Sonnenlicht in der Atmosphäre leicht abgebaut und sind innerhalb von Tagen bis einigen Wochen nicht mehr nachweisbar. Durch starke Adsorption im Boden sind sie wenig mobil und gehen nicht ins Grundwasser über. In Boden und Wasser werden sie biologisch abgebaut und können unter alkalischen Bedingungen hydrolysieren (ATSDR 2003).

Neonicotinoide sind eine relativ neue Insektizidklasse, die seit den 90er Jahren in der Landwirtschaft eingesetzt werden. Die systemisch wirkenden Insektizide wurden dem natürlichen Nikotin, einem Alkaloid aus den Blättern der Tabakpflanze, nachempfunden. Sie zeigen keine Kreuzresistenzen mit anderen Wirkstoffgruppen und zeichnen sich durch ihre gute Selektivität aus. Sie wirken gegen Saug- und Fraßschädlinge, haben aber keinen Effekt auf Milben und Nematoden. Die Neonicotinoide wirken auf das zentrale Nervensystem (vgl. Abb. 2-5). Im Baumwollanbau Benins werden die Neonicotinoide Imidacloprid und Acetamiprid eingesetzt.

Das **Tetramsäure-Derivat** Spirotetramat ist ein von Bayer CropScience entwickelter Wirkstoff der in der Landwirtschaft eingesetzt wird und gute Wirkung gegen Blattläuse und andere saugende Insekten zeigt. Die Wirkung beruht auf der Hemmung des Enzyms Acetyl-CoA-Carboxylase, welches eine wichtige Rolle im Fettsäurestoffwechsel spielt. Die Störung der Carboxylierung von Acetat zeigt sich in einer Verringerung des Fettgehalts, Hemmung des Wachstums von Insekten im juvenilen Stadium und Hemmung der Reproduktion von adulten Tieren (FISCHER und WEIß 2008). Spirotetramat ist ein Zweiwege-systemisches Insektizid, da es sowohl das Xylem als auch das Phloem als Transportweg in der Pflanze

nutzt. Die Fraßschädlinge nehmen den Wirkstoff über die Nahrung auf (NAUEN ET AL. 2008). Spirotetramat hat eine geringe akute Toxizität gegenüber Säugetieren und zeigt kein Potential zur Bioakkumulation. Gegenüber aquatischen Organismen zeigt es eine geringe akute und chronische Toxizität und gegenüber Bienen wurde keine akute Giftigkeit festgestellt (MAUS 2008). Im Boden und in der Luft wird Spirotetramat schnell abgebaut und ist in wässriger Umgebung instabil (BABZINSKI und HELLPOINTNER 2008). In Organismen wird es schnell und vollständig resorbiert und Rückstände über den Urin fast vollständig ausgeschieden. Die wichtigste Abbaureaktion ist die Spaltung der Estergruppe, wodurch der Hauptmetabolit Spirotetramat-Enol entsteht (KLEMPNER 2008). Spirotetramat wurde unter dem Handelsnamen Movento® 2008 erstmals u.a. in den USA zugelassen. Für 2010 war die Markteinführung in Deutschland geplant (KÜHNHOLD ET AL. 2008). Nach der Liste der zugelassenen Pflanzenschutzmittel des BVL ist es in Deutschland jedoch noch nicht zugelassen (Stand Januar 2011). Für den Baumwollanbau in Benin wurde es 2008 als Insektizidformulierung Tihan 175 O-Teq (kombiniert mit Flubendiamid) eingeführt und soll hier Endosulfan ersetzen.

Flubendiamid ist der erste Vertreter der neu entwickelten Insektizidklasse der **Phthalsäurediamide**. Es besitzt einen neuen Wirkmechanismus, der am Ryanodin-Rezeptor von Insekten angreift. Die Ryanodin-Rezeptoren sitzen in den Muskelzellen und regulieren die Konzentration von Calcium. Flubendiamid bindet sich an die Ryanodin-Rezeptoren, was zu einer dauerhaften Öffnung der Ca-Kanäle führt. Dadurch verlieren die Insekten ihre Muskelkontrolle, erstarren und sterben (vgl. Abb. 2-6). Bei Wirbeltieren sind die Ryanodin-Rezeptoren geringfügig anders aufgebaut, weshalb Flubendiamid hier keine Wirkung zeigt (EBBINGHAUS-KINTSCHER ET AL. 2007).

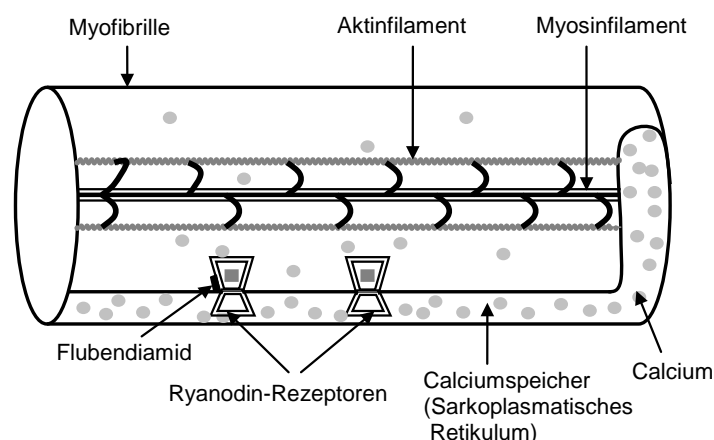


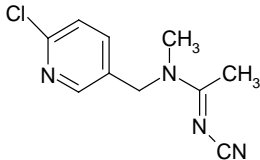
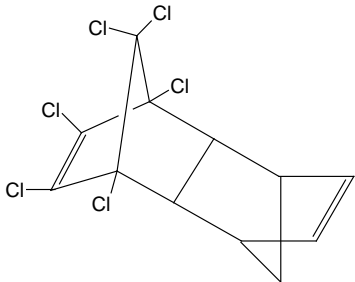
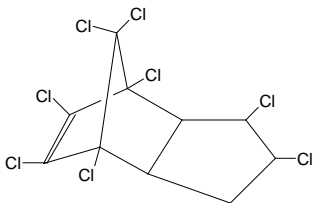
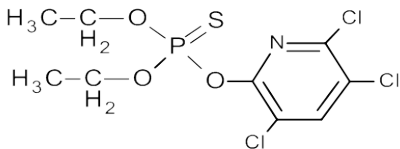
Abb. 2-6: Wirkungsweise von Flubendiamid in den Myofibrillen (nach BAYER CROPSOURCE 2007, verändert).

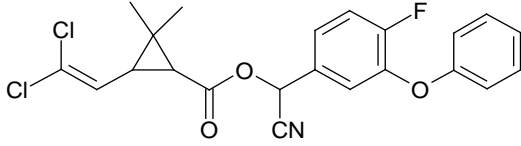
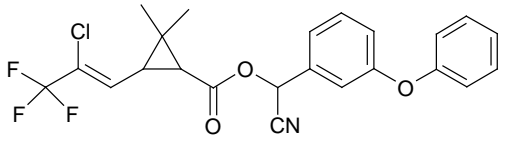
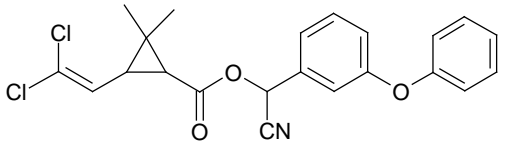
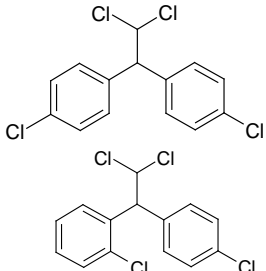
Flubendiamid wirkt als Fraßgift und zeigt ein breites Spektrum gegen Schadlepidopteren u.a. *Helicoverpa armigera* in vielen landwirtschaftlichen Kulturen. Durch seine hohe Spezifität wurden bei Nicht-Zielarthropoden nahezu keine Effekte beobachtet. Studien mit Flubendiamid zeigten ein minimales Gefährdungspotential für aquatische Organismen (Fische, Algen, Invertebraten). Tests mit Ratten zeigten, dass keine akute Toxizität besteht und Flubendiamid innerhalb kurzer Zeit fast vollständig über die Faeces ausgeschieden wird (JUSTUS ET AL. 2007). Zugelassen wurde Flubendiamid erstmals 2006 auf den Philippinen, weitere Länder folgten 2007/08 (EBBINGHAUS ET AL. 2007). In Benin wird Flubendiamid als Insektizidformulierung Tihan 175 O-Teq (Kombinationspräparat mit Spirotetramat) im Baumwollanbau seit 2008 eingesetzt.

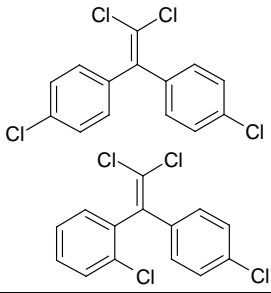
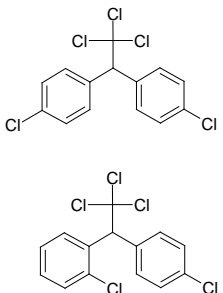
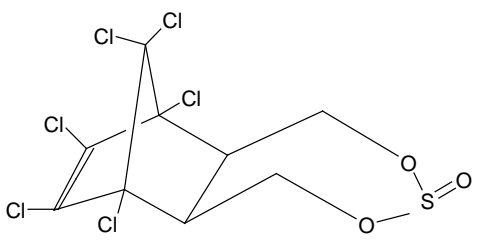
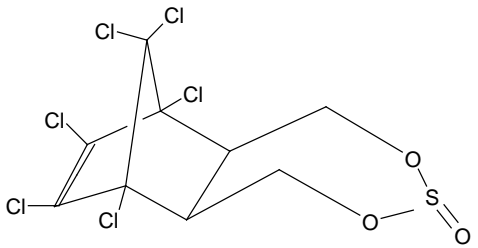
Zusätzlich zu den im Baumwollanbau eingesetzten Substanzen wurden die Nicht-Zielorganismen auf weitere Insektizide untersucht. Diese gehören den sogenannten **POPs** (Persistent Organic Pollutants) an. Das sind toxische und zugleich langlebige organische Schadstoffe, die sich weit in der Umwelt verteilen und im Fettgewebe von Lebewesen anreichern können. Die zu den POPs gehörenden Stoffe wurden 2001 von der Stockholm Konvention festgelegt. Ziel der Konvention ist die weltweite Beseitigung der aufgelisteten Chemikalien durch völkerrechtlich bindende Verbots- und Beschränkungsmaßnahmen. (STOCKHOLM CONVENTION ON PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPs) 2010). Das wohl bekannteste persistente Insektizid ist DDT (**D**ichlor**d**iphenyl**t**richlor**e**than). Seine insektizide Wirkung wurde 1939 von dem Chemiker Paul Müller entdeckt. Es war eines der ersten weltweit eingesetzten Schädlingsbekämpfungsmittel und erzielte große Erfolge in der Bekämpfung von Insekten, die gefährliche Krankheiten (Malaria, Gelbfieber) übertragen. Ab den 1950er Jahren wurde ein Zusammenhang zwischen dem intensiven Einsatz von DDT und einem Rückgang der Greifvogelpopulation beobachtet. Verantwortlich ist neben DDT der ebenfalls toxisch wirkende DDT-Metabolit DDE (**D**ichlor**d**iphenyl**d**ichlor**e**then), der Östrogenhaushalt, Brutverhalten, Befruchtung und Calciumstoffwechsel der Vögel stört. Die Vögel legten Eier mit einer zu dünnen Schale, die beim Ausbrüten zerbrach, sodass die Anzahl der Nachkommen stark zurückging (NENTWIG 2005). Das DDT gelangt über eine Anreicherung in der Nahrungskette in die Vögel. Es reichert sich über Wasser und Zooplankton 1000fach an, über Kleinkrebse und Fische 50fach und in fischfressenden Vögeln erneut 40fach. Insgesamt kommt es somit zu einer zweimillionenfachen Anreicherung (GOUDIE 1994).

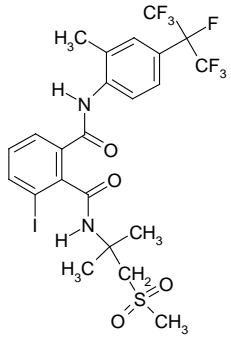
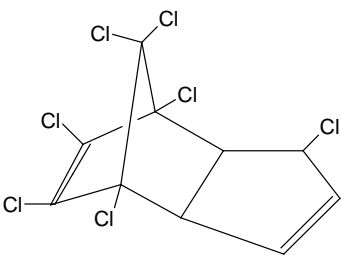
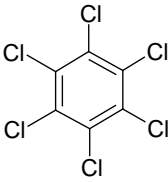
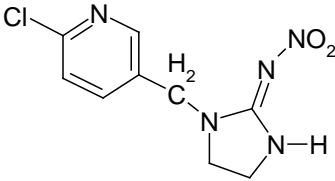
Die Strukturformeln und Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Insektizide sind in der nachfolgenden Tabelle (Tab. 2-4) zusammengefasst.

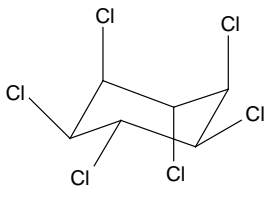
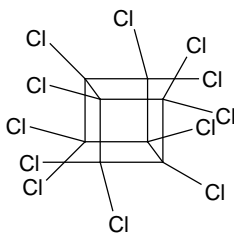
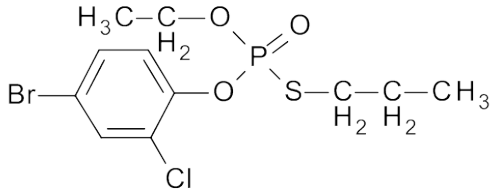
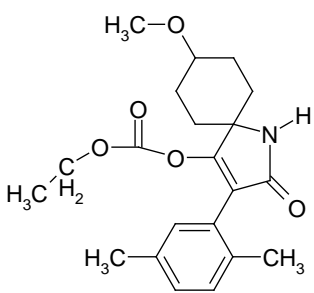
Tab. 2-4: Strukturformeln und Eigenschaften der untersuchten Insektizide (TOMLIN 2006 und PPDB 2009 bzw. Fußnoten).

Substanz	Eigenschaften
Acetamiprid $C_{10}H_{11}ClN_4$ Neonicotinoid 	Wirkung: systemisches Insektizid Molmasse: 222,7 g/mol Dampfdruck: $< 1 \cdot 10^{-3}$ mPa (25 °C) $K_{ow} \log P = 0,80$ (25 °C) Henry-Konstante: $< 5,3 \cdot 10^{-8}$ Pa m ³ mol ⁻¹ Löslichkeit in Wasser: 4250 mg/L (25 °C) LD ₅₀ (akut, oral, Ratte): 217 mg/kg EC ₅₀ (Daphnia, 48 h): 49,8 mg/L DT ₅₀ (Boden): 0,8-5,4 d K _{oc} (Boden): 71,1-267 mL/g Verhalten in Tieren: schnelle und fast vollständige Absorption (> 96% nach 24h) und schnelle und fast vollständige Ausscheidung (> 90% nach 96h)
Aldrin $C_{12}H_8Cl_6$ Organochlorverbindung 	Wirkung: nicht-systemisches Kontakt- und Fraß-insektizid gegen Schädlinge am und im Boden Molmasse: 364,9 g/mol Dampfdruck: 3 mPa (25 °C) $K_{ow} \log P = 6,5$ (20 °C, pH7) Henry-Konstante: $6,97 \cdot 10^{-3}$ Pa m ³ mol ⁻¹ Löslichkeit in Wasser: 27 µg/L (20 °C) LD ₅₀ (akut, oral, Ratte): 39 mg/kg EC ₅₀ (Daphnia, 48 h): 28 µg/L DT ₅₀ (Boden): 28 d K _{oc} (Boden): 17500 mL/g Verhalten in Tieren: schnelle und fast vollständige Absorption; Umwandlung zu Dieldrin [^]
cis-Chlordan $C_{10}H_6Cl_8$ Organochlorverbindung 	Wirkung: nicht-systemisches Kontakt und- Fraß-insektizid Molmasse: 409,8 g/mol Dampfdruck: 1,3 mPa (25 °C) $K_{ow} \log P = 2,78$ Henry-Konstante: $1,99 \cdot 10^{-3}$ Pa m ³ mol ⁻¹ Löslichkeit in Wasser: 0,1 mg/L (20 °C) LD ₅₀ (akut, oral, Ratte): 133 mg/kg LC ₅₀ (Daphnia, 48 h): 0,59 mg/L DT ₅₀ (Boden): 1a K _{oc} (Boden): 20000 mL/g Verhalten in Tieren: vollständige Absorption nach oraler Aufnahme; fast vollständige Eliminierung innerhalb weniger Tage [^]
Chlorpyrifos $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$ Organophosphat 	Wirkung: nicht-systemisches Insektizid Molmasse: 350,6 g/mol Dampfdruck: 2,7 mPa (25 °C) $K_{ow} \log P = 4,7$ Henry-Konstante: $6,76 \cdot 10^{-1}$ Pa m ³ mol ⁻¹ Löslichkeit in Wasser: 1,4 mg/L (25 °C) LD ₅₀ (akut, oral, Ratte): 135-163 mg/kg LC ₅₀ (Daphnia, 48 h): 1,7 µg/L DT ₅₀ (Boden): 10-120 d K _{oc} (Boden): 1250-12.600 mL/g Verhalten in Tieren: schneller Metabolismus in Säugetieren, Hauptmetabolit ist 3,5,6-Trichlorpyridin-2-ol; Ausscheidung über Urin

Substanz	Eigenschaften
<p>β-Cyfluthrin $C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$ Pyrethroid Tech. Isomerengemisch aus 33% (II) und 67% (IV)</p> 	<p>Wirkung: nicht-systemisches Insektizid Molmasse: 434,3 g/mol Dampfdruck: $1,4 \cdot 10^{-5}$ bzw. $8,5 \cdot 10^{-5}$ mPa (20 °C) $K_{ow} \log P = 5,9$ Henry-Konstante: $3,2 \cdot 10^{-3}$ bzw. $1,3 \cdot 10^{-2}$ Pa m³ mol⁻¹ (20 °C) Löslichkeit in Wasser: 1,9 bzw. 2,9 µg/L (20 °C; pH7) LD₅₀ (akut, oral, Ratte): 380 mg/kg EC₅₀ (Daphnia, 48 h): 0,3 µg/L DT₅₀ (Boden): schneller Abbau K_{oc} (Boden): immobil Verhalten in Tieren: schnelle Eliminierung (98% nach 48h über Urin und Faeces ausgeschieden)</p>
<p>λ-Cyhalothrin $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$ Pyrethroid</p> 	<p>Wirkung: nicht-systemisches Insektizid Molmasse: 449,9 g/mol Dampfdruck: $2 \cdot 10^{-4}$ mPa (20 °C) $K_{ow} \log P = 7$ (20 °C) Henry-Konstante: $2 \cdot 10^{-2}$ Pa m³ mol⁻¹ Löslichkeit in Wasser: 5 µg/L (20 °C) LD₅₀ (akut, oral, Ratte): 79 mg/kg EC₅₀ (Daphnia, 48 h): 0,36 µg/L DT₅₀ (Boden): 23-82 d K_{oc} (Boden): 330000 mL/g Verhalten in Tieren: schnelle Eliminierung über Urin und Faeces</p>
<p>Cypermethrin $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$ Pyrethroid</p> 	<p>Wirkung: nicht-systemisches Insektizid Molmasse: 416,3 g/mol Dampfdruck: $2 \cdot 10^{-4}$ mPa (20 °C) $K_{ow} \log P = 6,6$ Henry-Konstante: $2 \cdot 10^{-2}$ Pa m³ mol⁻¹ Löslichkeit in Wasser: 4 µg/L (pH7) LD₅₀ (akut, oral, Ratte): 250-4150 mg/kg LC₅₀ (Daphnia, 48 h): 0,15 µg/L DT₅₀ (Boden): 60 d K_{oc} (Boden): 26493-144652 mL/g Verhalten in Tieren: nach oraler Aufnahme schnelle Metabolisierung und Ausscheidung über Urin und Faeces innerhalb weniger Tage *</p>
<p>o,p'-DDD und p,p'-DDD $C_{14}H_{10}Cl_4$ Organochlorverbindung</p> 	<p>nicht systemisches Kontakt- und Fraßgift Molmasse: 320,1 g/mol Dampfdruck: 0,18 mPa (25 °C) $K_{ow} \log P = 6,02$ Henry-Konstante: $2,63 \cdot 10^{-4}$ Pa m³ mol⁻¹ Löslichkeit in Wasser: 0,09 mg/L (20 °C) LD₅₀ (akut, oral, Ratte): 400 mg/kg [‡] EC₅₀ (Daphnia, 48 h): 9 µg/L DT₅₀ (Boden): 2,7 a K_{oc} (Boden): 150000 mL/g Verhalten in Tieren: Metabolit von DDT; Akkumulation im Fettgewebe [^]</p>

Substanz	Eigenschaften
<p>o,p'-DDE und p,p'-DDE C₁₄H₈Cl₄ Organochlorverbindung</p> 	<p>Keine insektiziden Eigenschaften Molmasse: 318,0 g/mol Dampfdruck: 0,87 mPa (25 °C) K_{ow} logP = 6,51 Henry-Konstante: - Löslichkeit in Wasser: 0,12 mg/L (20 °C) LD₅₀ (akut, oral, Ratte): 880 mg/kg EC₅₀ (Daphnia, 48 h): - DT₅₀ (Boden): 14 a K_{oc} (Boden): 50000 mL/g Verhalten in Tieren: Metabolit von DDT; Akkumulation im Fettgewebe [^]</p>
<p>o,p'-DDT und p,p'-DDT C₁₄H₉Cl₅ Organochlorverbindung</p> 	<p>Wirkung: nicht-systemisches Kontakt und- Fraß-insektizid Molmasse: 354,5 g/mol Dampfdruck: 0,025 mPa (25 °C) K_{ow} logP = 6,91 (20 °C, pH7) Henry-Konstante: 8,43·10⁻¹ Pa m³ mol⁻¹ Löslichkeit in Wasser: 0,006 mg/L (20 °C) LD₅₀ (akut, oral, Ratte): 113 mg/kg LC₅₀ (Daphnia, 48 h): 5 µg/L DT₅₀ (Boden): 17 a K_{oc} (Boden): 151000 mL/g Verhalten in Tieren: bei Ratten nach oraler Aufnahme Metabolisierung zu DDE und DDD; Akkumulation im Fettgewebe [^]</p>
<p>α-Endosulfan C₉H₆Cl₆O₃S Organochlorverbindung</p> 	<p>Wirkung: nicht-systemisches Insektizid und Akarizid; Fraß- und Kontaktwirkung Molmasse: 406,9 g/mol Dampfdruck: 1,05 mPa (25 °C) K_{ow} logP = 4,74 Henry-Konstante: 1,48 Pa m³ mol⁻¹ (22 °C) Löslichkeit in Wasser: 0,32 mg/L (22 °C) LD₅₀ (akut, oral, Ratte): 76 mg/kg LC₅₀ (Daphnia, 48 h): 75-750 µg/L DT₅₀ (Boden): 60 d [‡] K_{oc} (Boden): 3000-20.000 mL/g Verhalten in Tieren: Hauptausscheidung über Faeces; schnelle Metabolisierung in Säugetieren</p>
<p>β-Endosulfan C₉H₆Cl₆O₃S Organochlorverbindung</p> 	<p>Wirkung: nicht-systemisches Insektizid und Akarizid; Fraß- und Kontaktwirkung Molmasse: 406,9 g/mol Dampfdruck: 0,14 mPa (25 °C) K_{ow} logP = 4,79 Henry-Konstante: 0,07 Pa m³ mol⁻¹ (22 °C) Löslichkeit in Wasser: 0,33 mg/L (22 °C) LD₅₀ (akut, oral, Ratte): 240 mg/kg LC₅₀ (Daphnia, 48 h): 75-750 µg/L DT₅₀ (Boden): 800 d [‡] K_{oc} (Boden): 3000-20.000 mL/g Verhalten in Tieren: Hauptausscheidung über Faeces; schnelle Metabolisierung in Säugetieren</p>

Substanz	Eigenschaften
<p>Flubendiamid $C_{23}H_{22}F_7IN_2O_4S$ Phthalsäurediamid</p> 	<p>Wirkung: systemisches Insektizid Molmasse: 682,4 g/mol Dampfdruck: $< 1 \cdot 10^{-1}$ mPa (25 °C) $K_{ow} \log P = 4,2$ (25 °C) Henry-Konstante: 2×10^{-9} Pa m³ mol⁻¹ (20 °C) [†] Löslichkeit in Wasser: 29,9 µg/L (20 °C) LD₅₀ (akut, oral, Ratte): > 2000 mg/kg EC₅₀ (Daphnia, 48 h): > 60 µg/L [‡] DT₅₀ (Boden): 8 d K_{oc} (Boden): 2197 mL/g Verhalten in Tieren: bei Ratten mäßige Aufnahme nach oraler Gabe; schnelle und fast vollständige Eliminierung über Faeces ($> 90\%$ nach 48h); kaum Metabolisierung [†]</p>
<p>Heptachlor $C_{10}H_5Cl_7$ Organochlorverbindung</p> 	<p>Wirkung: nicht-systemisches Fraß- und Kontaktinsektizid Molmasse: 373,3 g/mol Dampfdruck: 53 mPa (25 °C) $K_{ow} \log P = 5,44$ (20 °C, pH 7) Henry-Konstante: $3,53 \cdot 10^2$ Pa m³ mol⁻¹ Löslichkeit in Wasser: 56 µg/L (20 °C) LD₅₀ (akut, oral, Ratte): 147 mg/kg EC₅₀ (Daphnia, 48 h): 42 µg/L DT₅₀ (Boden): 285 d K_{oc} (Boden): 24000 mL/g Verhalten in Tieren: vollständige Absorption; Metabolisierung zu Heptachlorepoxid; Ausscheidung über Urin und Faeces [^]</p>
<p>Hexachlorobenzol (HCB) C_6Cl_6 Organochlorverbindung</p> 	<p>Wirkung: selektives Fungizid Molmasse: 284,8 g/mol Dampfdruck: 1,45 mPa (25 °C) $K_{ow} \log P = 3,93$ (20 °C) Henry-Konstante: $1,03 \cdot 10^1$ Pa m³ mol⁻¹ Löslichkeit in Wasser: 4,7 µg/L (20 °C) LD₅₀ (akut, oral, Ratte): > 10000 mg/kg EC₅₀ (Daphnia, 48 h): 0,5 mg/L DT₅₀ (Boden): 2,7-7,5 a K_{oc} (Boden): 50000 mL/g Verhalten in Tieren: vollständige Absorption; teilweise Metabolisierung; Ausscheidung über Urin [^]</p>
<p>Imidacloprid $C_9H_{10}ClN_5O_2$ Neonicotinoid</p> 	<p>Wirkung: systemische Wirkung als Boden- und Blatinsektizid, Kontakt- und Fraßgift Molmasse: 255,7 g/mol Dampfdruck: $4 \cdot 10^{-7}$ mPa (20 °C) $K_{ow} \log P = 0,57$ (21 °C) Henry-Konstante: $1,7 \times 10^{-10}$ Pa m³ mol⁻¹ (20 °C) Löslichkeit in Wasser: 0,61 µg/L (20 °C) LD₅₀ (akut, oral, Ratte): 450 mg/kg LC₅₀ (Daphnia, 48 h): 85 mg/L DT₅₀ (Boden): 48 Tage [*] K_{oc} (Boden): immobil Verhalten in Tieren: schnelle Eliminierung hauptsächlich über Urin (96% in 24 h)</p>

Substanz	Eigenschaften
Lindan (γ-HCH) $C_6H_6Cl_6$ Organochlorverbindung 	Wirkung: nicht-systemisches Kontakt-, Fraßinsektizid Molmasse: 290,8 g/mol Dampfdruck: 4,34 mPa (25 °C) $K_{ow} \log P = 3,69$ Henry-Konstante: 0,15 Pa m ³ mol ⁻¹ Löslichkeit in Wasser: 8,52 mg/L (25 °C) LD ₅₀ (akut, oral, Ratte): 88 mg/kg LC ₅₀ (Daphnia, 48 h): 1,6 mg/L DT ₅₀ (Boden): 121 d K _{oc} (Boden): 1100 mL/g Verhalten in Tieren: bei Ratten nach oraler Aufnahme schnelle Verteilung in Organen und Gewebe; schnelle Eliminierung nach Metabolisierung [^]
Mirex $C_{10}Cl_{12}$ Organochlorverbindung 	Wirkung: nicht-systemisches Insektizid Molmasse: 545,5 g/mol Dampfdruck: 3,99 · 10 ⁻⁵ Pa (20 °C) $K_{ow} \log P = 5,28$ (20 °C, pH7) Henry-Konstante: 840 Pa m ³ mol ⁻¹ Löslichkeit in Wasser: 0,085 mg/L (20 °C) LD ₅₀ (akut, oral, Ratte): 235 mg/kg EC ₅₀ (Daphnia, 48 h): 0,1 mg/L DT ₅₀ (Boden): 300 d K _{oc} (Boden): 5794 mL/g Verhalten in Tieren: nach oraler Aufnahme teilweise Absorption; Ausscheidung über Faeces; keine Metabolisierung [^]
Profenofos $C_{11}H_{15}BrClO_3PS$ Organophosphat 	Wirkung: nicht-systemisches Insektizid und Akarizid Molmasse: 373,6 g/mol Dampfdruck: 0,124 mPa (25 °C) $K_{ow} \log P = 4,44$ Henry-Konstante: 1,65 · 10 ⁻³ Pa m ³ mol ⁻¹ Löslichkeit in Wasser: 28 mg/L (25 °C) LD ₅₀ (akut, oral, Ratte): 358 mg/kg EC ₅₀ (Daphnia, 48 h): 1,06 µg/L DT ₅₀ (Boden): 7 d K _{oc} (Boden): 2016 mL/g [±] Verhalten in Tieren: nach oraler Aufnahme bei Ratte schnelle Ausscheidung
Spirotetramat $C_{21}H_{27}NO_5$ Tetransäure-Derivat 	Wirkung: systemisches Blatinsektizid [#] Molmasse: 373,5 g/mol [#] Dampfdruck: 5,6 · 10 ⁻⁹ mPa (20 °C) [#] $K_{ow} \log P = 2,51$ (pH7) [#] Henry-Konstante: 6,99 · 10 ⁻⁸ Pa m ³ mol ⁻¹ [#] Löslichkeit in Wasser: 29,9 mg/L (20 °C) [#] LD ₅₀ (akut, oral, Ratte): > 2000 mg/kg [#] EC ₅₀ (Daphnia, 48 h): > 42,7 mg/L ⁺ DT ₅₀ (Boden): 0,33 - 1 d [#] K _{oc} (Boden): 289 mL/g [#] Verhalten in Tieren: fast vollständige Absorption innerhalb 48 h; schnelle Eliminierung über Urin (88-95%) und Faeces (2-11%) innerhalb 48 h [#]

^{*}ATSDR 2000; ^{*}PERKOW und PLOSS 2001; [†]HALL 2007; [#]EPA 2008; [†]MAUS 2008; [†]APVMA 2009; [±]PPDB 2009; [^]IPCS INCHEM-Database 2010; Anmerkung: HCB zeigt keine insektizide Wirkung, hat aber ähnliche Eigenschaften in Bezug auf Persistenz in der Umwelt, Akkumulation im Körper sowie Vergiftungserscheinungen wie die aufgeführten Insektizide.

2.3.1 Fledermäuse

Fledermäuse (Microchiroptera) gehören zusammen mit den Flughunden (Megachiroptera) zur Ordnung der Fledertiere (Chiroptera). Hauptverbreitungsgebiet der Fledertiere sind die tropischen und subtropischen Klimazonen, in denen auch der Arten- und Individuenreichtum am größten ist. Die meisten Fledermäuse nutzen zur Orientierung und bei der Jagd die Echoortung. Etwa 70% der Fledermäuse sind insektivor, die anderen sind nektarivor und einige wenige piscivor und sanguivor (ALTRINGHAM 1996). Der Tageszyklus aktiver Fledermäuse besteht aus einem Tagesaufenthalt im Quartier und einer nächtlichen Phase mit Flugaktivitäten, die von Ruhepausen unterbrochen sein kann. Die tagsüber genutzten Quartiere sind von den Jagdrevieren oft weit entfernt (bis zu 50 km). Aktive Fledermäuse brauchen aufgrund ihres raschen Stoffwechsels viel Nahrung und können in einer Nacht ein Fünftel ihres Eigengewichts aufnehmen. Fledermäuse trinken von größeren Wasseroberflächen, indem sie im Flug Wasser schöpfen (GEBHARD 1997). In tropischen Lebensräumen machen Fledermäuse keine Winterpause, sondern sind das ganze Jahr über aktiv (WILCKEN und KALKO 2004). Um ihren Energiebedarf zu drosseln, können sie in Torpor fallen. Dies ist eine physiologische Anpassung an niedrige Temperaturen oder Trockenheit, wobei durch Verminderung der Stoffwechselintensität, die mit einem starken Absinken der Körpertemperatur verbunden ist, der Energiebedarf stark gesenkt wird. Für diese Zeit werden Energievorräte gesammelt, indem Fett unter der Haut und im Bauchraum angelegt wird (GEBHARD 1997). Im Rahmen dieser Arbeit wurde hauptsächlich die Fledermausart *Chaerephon pumilus* untersucht. Weiterhin wurden kleinräumig jagende Arten aus der Familie der Nycteridae und Vespertilionidae beprobt (vgl. Abb. 2-8). Hauptsächlich handelte es sich dabei um *Nycteris macrotis*, sodass hier nur diese Art genauer beschrieben wird.

Chaerephon pumilus (Kleine Bulldoggfledermaus) gehört der Familie der Molossidae (Bulldoggfledermäuse) an, die weltweit in den wärmeren Regionen verbreitet sind. Ihre langen, schmalen Flügel sind der schnellen Jagd nach Insekten im offenen Luftraum über Baumkronen angepasst. Auf der Suche nach Nahrung können sie in einer Nacht bis zu 50 km zurücklegen (ALTRINGHAM 1996). Das Verbreitungsgebiet von *Chaerephon pumila* erstreckt sich von den semiariden Regionen Nordafrikas bis zu den Regenwäldern weit im Süden Afrikas. Ihre Quartiere haben sie oftmals in Hohlräumen und Spalten von Bäumen und in den Kronen von Palmen, aber auch in Gebäuden. *Chaerephon pumilus* ist eine kleine Fledermausspezies mit einem durchschnittlichen Gewicht von 11 g, einer Länge von 252 mm und einer Flügelspannweite von 255 mm. Sie leben in gemischtgeschlechtlichen Kolonien zusammen, die einige (5-20) bis mehrere hundert Individuen beinhalten können. Oftmals teilen sie sich ihr Quartier mit *Mops condylurus*, einer größeren auch zu den Molossidae

gehörenden Spezies. Je nach geographischer Lage finden 1-3 Aufzuchten pro Jahr statt. Nach einer Tragzeit von 60-72 Tagen kommen meist ein, selten zwei Junge zur Welt. Die Junge werden 2-3 Wochen lang gesäugt und erlangen in dieser Zeit die Fähigkeit zu fliegen und sich selbst zu ernähren. Als Nahrung dient eine große Bandbreite verschiedener Insekten. *Chaerephon pumilus* sind Beute für eine große Anzahl afrikanischer Raubvögel wie Fledermausfresser (*Macheiramphus alcinus*) oder Silberadler (*Hieraaetus wahlbergi*). Migrationen sind von *Chaerephon pumilus* nicht bekannt (MEAD und FROST 2009).



Abb. 2-8: Die auf Insektizidrückstände untersuchten Arten *Chaerephon pumilus* und *Nycteris macrotis* (mit Abdruckerlaubnis von Jakob Fahr).

Nycteris macrotis (Großohrige Schlitznasen-Fledermaus) gehört zur Familie der Nycteridae (Schlitznasen), die in den afrikanischen Tropen und den ariden Regionen des Nahen Ostens verbreitet sind. Charakteristisch sind die großen Ohren und kurze, breite Flügel, die einem langsamen, wendigen Flug in hindernisreicher Umgebung angepasst sind. Ihre Nahrung besteht vorwiegend aus Insekten und Spinnen, die sie von der Vegetation oder dem Boden absammeln (gleaning). Pro Jahr bringen sie 1-2 Junge zur Welt (ALTRINGHAM 1996). *Nycteris macrotis* kommt in Afrika sowohl in den feuchten Wäldern der Tropen als auch in den Feucht- und Trockensavannen vor. Die Quartiere finden sich häufig in hohlen Bäumen, kleinen Höhlen oder Dächern strohbedeckter Häuser. Sie leben einzeln oder in kleinen Gruppen (MICKLEBURGH 2008).

Motten

Motten (Lepidoptera) wurden im Rahmen dieser Arbeit als wichtige Nahrungsquelle für Fledermäuse analysiert. Sie sind im Raupenstadium z.T. Zielorganismen der Insektizid-anwendungen. Es sind über 150.000 Arten bekannt, die in allen Faunengebieten

vorkommen. Die untersuchten Motten gehören zu den Dämmerungs- und Nachtfliegern. Sie sind hauptsächlich in der ersten Hälfte der Nacht aktiv (Futter- und Partnersuche) und verbringen den Tag in Verstecken. Die Gehörorgane der Nachtfalter dienen oftmals dem Erkennen der Ultraschallpeillaute der Fledermäuse und ermöglichen so ein Ausweichen (HONOMICHL 2003). Ein wegen des Schadens an Baumwollpflanzen durch Raupenfraß gefürchteter Vertreter der Lepidopteren ist der Baumwollkapselwurm (*Helicoverpa armigera*). Hierbei handelt es sich um die Raupe eines Nachtschmetterlings, der zu den Eulenfaltern (Noctuidae) zählt. Der Lebenszyklus vom Ei bis zum adulten Tier (Motte) ist in Abb. 2-9 dargestellt.

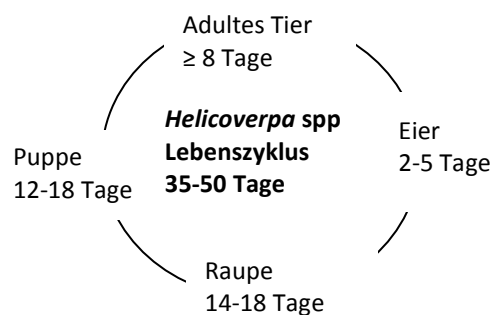


Abb. 2-9: Lebenszyklus von *Helicoverpa spp.* (nach BOHMFALK ET AL. 1996).

2.3.2 Frösche und Kröten

Von den drei zur Klasse der Amphibien gehörenden Ordnungen sind in den Savannen nur die Anura weit verbreitet (LAMOTTE 1992). Zu den Anura gehören die wechselwarmen Frösche und Kröten. Die Haut der Amphibien ist sehr dünn, wasserdurchlässig und besitzt zahlreiche Schleimdrüsen, die die Haut feucht halten. Um sich vor dem Austrocknen zu schützen, leben die meisten Amphibien dicht am Wasser bzw. sind nur nachts oder bei Regen aktiv. Die Amphibienentwicklung erfolgt in drei Stadien: Ei, Larve und adultes Tier. Der Laich wird bei fast allen Arten im Wasser abgelegt und die daraus schlüpfenden Kaulquappen atmen bis zur Metamorphose über Kiemen. Im adulten Stadium atmen die Amphibien über die Lunge und die Haut (BURNIE 2006). Bisher gibt es nur wenige herpetologische Studien in Benin. Bei Untersuchungen in der Pendjariregion in den Jahren 2002 bis 2005 konnten 32 Amphibienarten nachgewiesen werden (NAGO ET AL. 2006), was das Gebiet zu einem der artenreichsten der afrikanischen Savanne macht. Charakteristisch für das Untersuchungsgebiet sind die wenigen ständigen Wasserlöcher. Viele Tümpel entstehen nur in der Regenzeit ab Mai/Juni und trocknen ab Oktober wieder aus. Für die Insektizidanalysen wurden *Bufo maculatus* und *Phrynobatrachus latifrons* ausgewählt.

Die Wald-Pantherkröte (*Bufo maculatus*) gehört zu den mittelgroßen Kröten, die adulten Männchen erreichen eine Größe von 38-54 mm, die Weibchen 41-60 mm. Die Farbe der

Tiere ist sehr unterschiedlich, meist jedoch braun. In Westafrika bewohnt *Bufo maculatus* die Regenwaldgebiete sowie die Savannengebiete entlang von Flüssen. Außer bei starken Regenfällen sind die Tiere das ganze Jahr über nur nachts aktiv. Tagsüber halten sie sich in kleinen Bodenlöchern, zwischen Baumwurzeln oder in Felsspalten auf. Vorwiegender Lebensraum sind die Galeriewälder. In der Laichzeit (hauptsächlich während der Regenzeit) verlassen sie die Wälder, um sich in flachen Gewässern zu paaren. Bei der Fortpflanzung legen die Weibchen in flachen Gewässern gleichzeitig zwei Eistränge ab, die aus 2000-8000 Eiern bestehen. Innerhalb von zwei Tagen schlüpfen daraus die Kaulquappen und nach 2-6 Wochen haben sie die Metamorphose vollzogen. Hauptnahrungsquelle von *Bufo maculatus* sind Insekten, bevorzugt Ameisen und Käfer (RÖDEL 2000).



Abb. 2-10: *Bufo maculatus* und *Phrynobatrachus latifrons* (GRELL 2003).

Der Pfützenfrosch (*Phrynobatrachus latifrons*) ist eine sehr verbreitete, anpassungsfähige Art in Westafrika. Er kommt in der offenen Savanne, in Sekundärwäldern, in landwirtschaftlich geprägten Gebieten und in Regenwäldern vor. Ein- bis zweimal während der Regenzeit laichen sie in temporären Teichen, Pfützen und Straßengräben. Mit ca. 4-5 Monaten sind die Tiere geschlechtsreif und leben dann noch ein paar weitere Monate. Die Weibchen erreichen eine Größe von etwa 19 mm (max. 25 mm). Bei der Fortpflanzung legen sie 130-400 Eier (\varnothing 0,9 mm) in Klumpen ab. *Phrynobatrachus latifrons* entfernt sich nie weit von seinem ursprünglichen Teich (RÖDEL 2000). Die Nahrung besteht hauptsächlich aus Arthropoden, bevorzugt Spinnen und Insekten wie Orthoptera und Coleoptera (LAMOTTE 1992).

2.3.3 Arthropoden (Ameisen und Termiten)

Ameisen

Ameisen (Formicidae) gehören mit den Bienen, Wespen und Hummeln zur Insektenordnung der Hymenoptera (Hautflügler). Ihr Lebensraum reicht vom Regenwald über die Savanne und die Wüste bis in die arktische Taiga und Tundra (DETTNER und PETERS 1999). Ihr Artenreichtum nimmt von den Tropen hin zu den kälteren Regionen kontinuierlich ab

(LÉVIEUX 1992). Fast alle Arten leben in sozialen Gemeinschaften (Weibchenstaaten) zusammen und zeigen Polymorphismus. Dieser ist meist in drei Formen erkennbar: Königinnen, Arbeiterinnen und (fast stets geflügelte) Männchen. Viele Arten ernähren sich von erbeuteten Insekten, andere von Pflanzensamen, Blütennektar und Honigtau (Kohlenhydratquelle). Für die Nahrungssuche sind die Arbeiterinnen zuständig. Bei der Ausbeutung von Futterquellen legen manche Arten einige hundert Meter zurück (KIRCHNER 2001). Im Nest erfolgt dann ein Nahrungsaustausch der zeitweilig im Kropf gespeicherten Nahrung mit den Nestinsassen. Die Nester sind je nach Art ober- oder unterirdisch und bestehen aus vielen Kammern. Ameisen gehören zu den Insekten mit vollkommener Verwandlung (Holometabolie), wobei aus den befruchteten Eiern zunächst madenförmige Larven entstehen. Nach dem anschließenden Puppenstadium schlüpfen Arbeiterinnen und zu gewissen Zeiten auch geflügelte Jungköniginnen (JACOBS ET AL. 1998). Die meisten Arten in den Savannenregionen produzieren ihre Geschlechtstiere in der Mitte der Trockenzeit. Die Tiere schwärmen dann mit dem Beginn der Regenzeit aus, um neue Kolonien zu gründen (LÉVIEUX 1992).

Bodenbewohnende Ameisen der Savannen gehören zu den Unterfamilien Ponerinae, Myrmicinae und Formicinae, wobei die Artenvielfalt in den Trockensavannen geringer ist als in den Feuchtsavannen. Die Kombination aus reichlichem Futterangebot und hoher Strahlungsenergie in den feuchteren Savannen Afrikas bieten optimale Bedingungen für Ameisen und spiegeln sich in einer Dichte von etwa 3500 Nestern pro ha wider (LÉVIEUX 1992). Die Rossameisen (*Camponotus*) gehören zur Unterfamilie der stachellosen Schuppenameisen (Formicinae). Sie bauen ihre Nester in Bäumen oder in der Erde im Wurzelbereich von Bäumen. Hauptnahrung sind süße Pflanzensäfte und Honigtau, aber auch tierische Bestandteile. *Monomorium* und *Messor* gehören zu den Knotenameisen (Myrmicinae). Beide werden den Erntameisen zugeordnet, da sie vor allem Pflanzensamen als Nahrung nutzen, aber auch tierische Nahrung steht auf ihrem Speiseplan. Das Nahrungsrevier eines Erntameisenvolkes ist relativ groß und die Straßen, auf denen die Samen zum Nest transportiert werden, können eine Länge von bis zu 200 m aufweisen (KIRCHNER 2001). Ihre Nester sind weit ausgedehnte unterirdische Bauten mit kraterartigen Eingängen (HÖLLDOBLER und WILSON 1990).

Termiten

Die etwa 2200 bekannten Termitenarten kommen fast alle im tropischen und subtropischen Bereich vor. Sie gehören zur Ordnung der Isoptera und werden in sieben Familien eingeteilt. Die Staaten der Termiten umfassen, anders als bei den Ameisen, Angehörige beider

Geschlechter. Termiten gehören zu den hemimetabolen Insekten, d.h. sie entwickeln sich über mehrere Larvenstadien zum Imago und müssen nicht über längere Zeit gepflegt und gefüttert werden. Aufgrund ihrer meist unterirdischen Lebensweise sind Termiten fast immer unpigmentiert und weichhäutig. Die Nester der Termiten können unterirdisch liegen, in Holz eingefressen sein oder als Hügelbauten aus der Erde ragen. Stark ausgeprägt bei den Termiten ist Polymorphismus, wobei fortpflanzungsfähige Formen (primäre Geschlechtstiere und Ersatzgeschlechtstiere) und nicht fortpflanzungsfähige Adulti (Arbeiter und Soldaten) unterschieden werden (DETTNER und PETERS 1999). Die meisten Arten der Savannen produzieren während oder am Ende der Trockenzeit die geflügelten Geschlechtstiere. Mit dem Einsetzen der Regenzeit schwärmen diese aus und suchen einen geeigneten Ort zur Koloniegründung. Während dieses Hochzeitsfluges wird ein Großteil der Termiten Opfer einer Vielzahl von Prädatoren (JOSENS 1992).

Macrotermes bellicosus (Kriegertermite) ist innerhalb der Familie der Termitidae den Macrotermitinae zugeordnet. Der Artenreichtum der Holz konsumierenden Macrotermitinae nimmt sowohl in Richtung der trockeneren Gebiete aufgrund der geringeren Holzproduktion, als auch in Richtung der feuchteren Gebiete (aufgrund der schnelleren Holzzersetzung) ab. Optimale Lebensbedingungen für *Macrotermes bellicosus* sind jährliche Niederschläge von 1250 mm, mittlere Maximaltemperaturen von 32 °C sowie Böden mit einem pH von 5,6 und einem C/N Verhältnis von 7 (JOSENS 1992). Die Pendjari-Region ist von den riesigen Termitenhügeln, die *Macrotermes bellicosus* hier baut, geprägt. Studien im Rahmen des BIOTA West-Projekts zeigten, dass die Anzahl der Termitenhügel im Pendjari-Nationalpark höher als in den umliegenden ungeschützten Gebieten ist. Eine Kolonie besteht aus bis zu einer Million Individuen und hat eine Lebensdauer bis zu 20 Jahren. Die Königin kann bis zu 20.000 Eier am Tag legen. *Macrotermes bellicosus* gehört zu den Pilz züchtenden Arten (KORB 2007). Die Termiten nehmen totes Holz, Humus, Falllaub und anderes teilweise zersetztes Pflanzenmaterial auf und bauen es nach kurzer Darmpassage in die Pilzgärten ein. Durch die Pilze (Gattung *Termitomyces*) ist das Material nach 5–8 Wochen ligninärmer und mit Stickstoff angereichert (JOSENS 1992). Die Termiten fressen dann sowohl die Pilze als auch das Substrat (DETTNER und PETERS 1999). Der durchschnittliche Verzehr pro Tag liegt bei 60 mg TM/g Termite (Frischgewicht).

3 Material und Methoden

3.1 Auswahl der Testflächen, Probenahme und Lagerung

Die Orte, an denen Organismen, Boden und Wasser beprobt wurden, sind in Abb. 3-1 dargestellt. Es wurden jeweils Proben im Nationalpark, der Jagdzone und der Siedlungszone gesammelt. Die Beprobung erfolgte an Biodiversitätsobservatorien, die innerhalb des BIOTA-Projektes festgelegt wurden. Diese standardisierten Beobachtungspunkte sind je nach Lage mit einem Buchstaben abgekürzt (P = Parc = Park; C = Cynégétique = Jagdzone; T = Terrain = Landwirtschaftszone) und durchnummeriert. Daneben wurden Proben auf Feldern mehrerer Dörfer, an zwei Maren (zeitlich trocken fallende Wasserbecken) und dem Pendjahotel ganz im Norden des Parks gesammelt. Die Auswahl der Probenahmeorte erfolgte nach verschiedenen Kriterien. In der Jagd- und Siedlungszone wurden Felder ausgewählt, auf denen Baumwolle angebaut wurde und die möglichst so gelegen waren, dass von den Feldern abfließendes Regenwasser in einem Tümpel zusammenfloss. In den Tümpeln wurden dann Wasser- und Froschproben gesammelt. Direkt auf den Feldern wurden Ameisen, Termiten und Bodenproben genommen. Fledermäuse wurden in ihren Tagesquartieren beprobt, die so dicht wie möglich an den ausgewählten Feldern lagen.

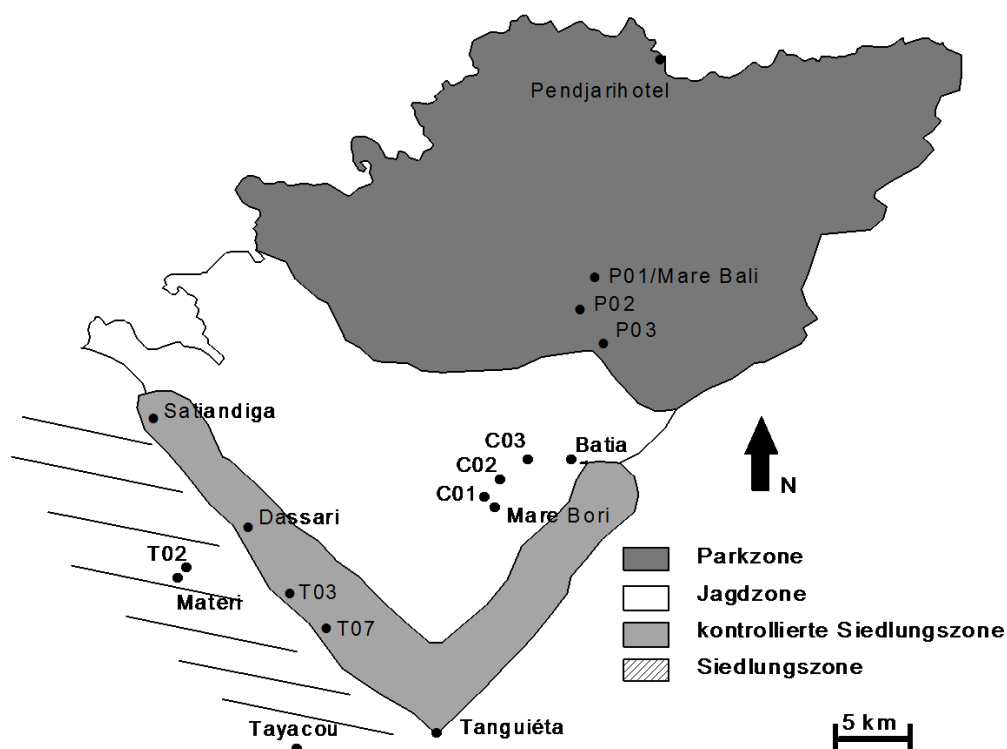


Abb. 3-1: Biosphärenreservat Pendjari mit Probenahmeorten.

Die Beprobung fand in den Jahren 2008 und 2009 statt. Während eines Jahres erfolgten die Probenahmen vor Beginn der Baumwollsaison, mit dem Start der Insektizidapplikation

(Juli/August) und am Ende der Baumwollsaison. Es konnten nicht an allen geplanten Terminen sämtliche Probenarten gesammelt werden, da z.B. im September/Okttober die Straßen im Pendjari-Park nach starken Regenfällen unpassierbar waren. Die verschiedenen Organismen sowie die Boden- und Wasserproben wurden möglichst zur gleichen Zeit am gleichen Ort gesammelt. Während der ersten Probenahmeperiode im Jahr 2008 gab es Kommunikations- und Organisationsschwierigkeiten zwischen den verschiedenen Gruppen, sodass nicht alle Probenahmen in den gleichen Zeitfenstern durchgeführt wurden. Im darauf folgenden Jahr wurde die zeitliche Synchronisation der Probenahme optimiert und wie geplant parallel durchgeführt. Die Probenahme erfolgte durch Probenehmer der Projektpartner aus den Arbeitsgruppen der Zoologen (Fledermäuse: AG Prof. Dr. E. Kalko, Universität Ulm und Amphibien: AG Dr. M.O. Rödel, Humboldt Universität Berlin) und Boden, Wasser, Ameisen und Termiten durch die Arbeitsgruppe unserer afrikanischen Kooperationspartner (Prof. Dr. Y. Bonzi-Coulibaly, Universität Ouagadougou). Die gesammelten Organismen wurden in Glasflaschen mit Isopropanol konserviert. Während der Probenahme und des Transportes wurden die Proben in Kühltaschen gelagert und nach der Ankunft im Labor in Ouagadougou bei -20 °C eingefroren. Eine durchgehende Kühlkette konnte aufgrund der Bedingungen vor Ort nicht immer gewährleistet werden. Das Isopropanol unterbindet enzymatische Abbaureaktionen, ein chemischer Abbau kann aber nicht ausgeschlossen werden. Die Lagerstabilität der untersuchten Insektizide in Isopropanol wurde deshalb bei verschiedenen Temperaturen getestet, um einen möglichen Abbau einschätzen zu können. Nach ihrer Ankunft in Deutschland wurden die Proben bis zu ihrer Aufarbeitung bei -20 °C gelagert.

Untersuchungsflächen

Die Untersuchungsflächen aus dem Jahr 2008 sind in den folgenden zwei Tabellen (Tab. 3-1 und Tab. 3-2) zusammengestellt. In der Landwirtschaftszone wurden mehrere Baumwollfelder, zwei Bio-Baumwollfelder und ein Sorghumfeld beprobt. Auf dem Sorghumfeld wurde im Jahr zuvor Baumwolle angebaut. In der Jagd- und Parkzone handelte es sich 2008 um Flächen, auf denen keine Insektizide angewandt wurden.

Tab. 3-1: Informationen über beprobte Felder in der Landwirtschaftszone im Jahr 2008.

Probenahmeort	Beschreibung	Probenahme von
Tayacou 1	Baumwollfeld	Termiten, Ameisen, Boden, Wasser
Tayacou 2	Baumwollfeld	Ameisen, Frösche/Kröten, Boden, Wasser
Tayacou 3	Baumwollfeld	Frösche/Kröten
Materi 1	Sorghumfeld	Termiten, Ameisen, Frösche/Kröten, Boden, Wasser
Materi 2	Baumwollfeld	Termiten, Ameisen, Frösche/Kröten, Boden
Dassari	Bio-Baumwollfeld	Termiten, Ameisen, Boden

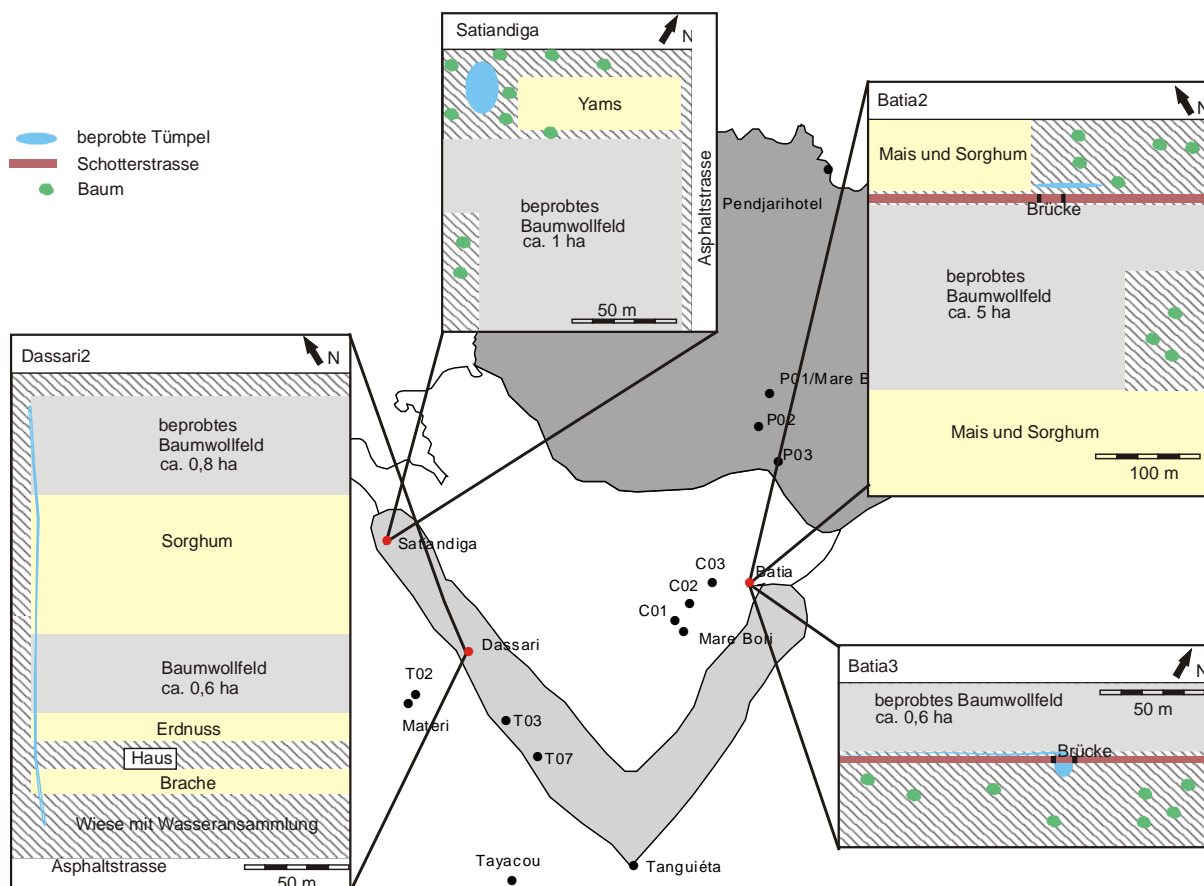
Tab. 3-2: Informationen über beprobte Felder in der Jagd- und Parkzone im Jahr 2008.

Probenahmeort	Beschreibung	Probenahme von
Batia 1	Bio-Baumwollfeld	Boden, Wasser
Batia 2	Brach liegendes Feld	Frösche/Kröten, Boden, Wasser
Mare Bori	Mare	Frösche/Kröten, Wasser
Mare Bali	Mare	Frösche/Kröten, Boden, Wasser

Die Probenahmeflächen für 2009 sind in Tab. 3-3 (Landwirtschaftszone) und Tab. 3-4 (Jagd- und Parkzone) zusammengefasst. Die Lage der beprobten Felder und Tümpel in der Landwirtschafts- und Jagdzone sind in Abb. 3-2 schematisch dargestellt. Es wurde je ein Baumwollfeld in Satiandiga und Dassari sowie ein Teich in Dassari beprobt. Fledermäuse wurden jeweils aus einem Gebäude in der Nähe dieser Flächen gesammelt.

Tab. 3-3: Informationen über beprobte Felder in der Landwirtschaftszone im Jahr 2009.

Probenahmeort	Beschreibung	Probenahme von
Dassari 1	Großer Tümpel	Frösche/Kröten, Ameisen, Termiten, Boden, Wasser
Dassari 2	Baumwollfeld	Fledermäuse, Frösche/Kröten, Ameisen, Termiten, Boden, Wasser
Satiandiga	Baumwollfeld	Fledermäuse, Frösche/Kröten, Ameisen, Termiten, Boden, Wasser

**Abb. 3-2: Untersuchungsflächen auf denen im Jahr 2009 Baumwolle angebaut wurde.**

Die in der Jagd- und Parkzone beprobten Flächen sind in Tab. 3-4 dargestellt. In der Jagdzone wurden zwei Hauptflächen ausgewählt, die in der Nähe des Dorfes Batia liegen. Es handelt sich um zwei Felder, auf denen 2009 Baumwolle angebaut wurde (Batia 2 und 3, vgl. Abb. 3-2). Zusätzlich wurden Frösche/Kröten, Boden und Wasser auf einem brach liegendem Feld gesammelt (Batia 1), auf welchem im Jahr zuvor Bio-Baumwolle angebaut wurde. Die Fledermaus- und Mottenproben der Jagdzone stammten aus dem Dorf Batia.

In der Parkzone wurden Frösche/Kröten sowie Ameisen und Termiten in der Nähe des Mare Bali, einem jahreszeitlich trocken fallenden See, gesammelt. Hier war es nicht möglich Fledermäuse zu beproben, da kein Tagesquartier in der Nähe war. Die Fledermäuse wurden im Pendjarahotel gesammelt. Boden- und Wasserproben wurden an allen Standorten entnommen.

Tab. 3-4: Informationen über beprobte Felder in der Jagd- und Parkzone im Jahr 2009.

Probenahmeort	Beschreibung	Probenahme von
Batia 1	Brach liegendes Feld	Frösche/Kröten, Boden, Wasser
Batia 2	Baumwollfeld	Frösche/Kröten, Ameisen, Termiten, Boden, Wasser
Batia 3	Baumwollfeld	Fledermäuse, Frösche/Kröten, Ameisen, Termiten, Boden, Wasser
Bali 1	Tümpel mit Wiese	Frösche/Kröten, Ameisen, Termiten, Boden, Wasser
Bali 2	Tümpel mit Wiese	Frösche/Kröten, Termiten, Boden, Wasser
Pendjarahotel	offenes Gebäude	Fledermäuse

Probenahme von Fledermäusen

Die Probenahme der Fledermäuse erfolgte durch den beninischen Zoologen Dr. Bruno Djossa (AG Prof. Dr. E. Kalko). In Benin sind 32 Arten von Fledertieren (4 Megachiroptera und 28 Microchiroptera) bekannt (ROBBINS 1980). Für die Untersuchung auf Insektizidrückstände wurden zwei verschiedene Fledermausarten ausgewählt: *Chaerephon pumilus*, eine Spezies mit relativ großem Einzugsgebiet und *Nycteris macrotis*, eine eher kleinräumig jagende Art (nähere Beschreibung in Kap. 2.3.). *Chaerephon pumilus* konnte an jedem Ort beprobt werden, *Nycteris macrotis* wurde nicht immer gefunden. Vereinzelt gingen auch zur Familie der Vespertilionidae (Glattnasen) gehörende Arten in die aufgestellten Fangnetze und wurden dann in die Untersuchungen mit einbezogen. Um die Fledermäuse zu fangen, wurden vor ihren Tagesquartieren Netze gespannt, in denen sich die Tiere beim Verlassen ihres Quartiers verfangen. Nach dem Töten der Tiere durch Genickbruch wurden Kopf, Fell und Flügel abgetrennt und der Magen-Darm-Trakt entfernt. Der verbleibende Rumpf wurde in Isopropanol in 100 mL Schottflaschen bis zur Insektizidanalyse aufbewahrt. Die Tiere wurden vermessen und Daten wie Geschlecht und Gewicht notiert. Die Anzahl der gesammelten Fledermäuse in den Jahren 2008/09 ist in Tab. 3-5 aufgelistet.

Tab. 3-5: Anzahl gesammelter Fledermausproben in den Jahren 2008/09.

	Landwirtschaftszone	Jagdzone	Parkzone
April 2008	5	5	-
Juli 2008	9	6	-
September 2008	7	2	-
Oktober 2008	6	1	5
Februar 2009	5	-	5
Juli 2009	12	5	5
September 2009	11	5	-
November 2009	10	5	5
Summe	65	29	20

Die Tagesquartiere der Fledermäuse waren meist nicht mehr genutzte Gebäude in den Dörfern. In der Parkzone wurden Fledermäuse in dem aus mehreren kleineren Gebäuden bestehenden Pendjarahotel ganz im Norden des Parks gesammelt. Weitere Gebäude gibt es im Park nicht und eine Beprobung außerhalb der Tagesquartiere im Gelände wurde aufgrund des vergleichsweise wesentlich höheren Aufwandes nicht durchgeführt. Da das Pendjarahotel ca. 60 km Luftlinie von Tanguiéta entfernt liegt, wurden bei den ersten Probenahmen im April, Juli und September 2008 zunächst keine Proben im Park genommen. In der Jagdzone wurde 2008 eine Kolonie beprobt, die sich in einer Hotelruine (C01) angesiedelt hatte. 2009 hatte diese Kolonie die Ruine jedoch verlassen und es musste ein neuer Beprobungspunkt gesucht werden. Es wurden dann Fledermäuse aus einer Kolonie in einem verlassenen Gebäude in Batia gesammelt. Die Probenahmepunkte sind in Tab. 3-6 zusammengefasst.

Tab. 3-6: Beschreibung der Probenahmepunkte der Fledermäuse in den Jahren 2008/09.

Zone	Beprobungsort	Jahr	Beschreibung	Koloniegröße
Landwirtschaftszone	Dassari	2008/09	ehemaliges Schulgebäude	~ 100 Individuen
	Satiandiga	2009	Bürogebäude (täglich genutzt)	~ 100 Individuen
	T02	2008	Fangnetz in Flugrute	-
Jagdzone	C01	2008	Hotelruine	~ 200 Individuen
	Batia	2009	zeitweise bewohntes Gebäude	> 300 Individuen
Parkzone	Pendjarahotel	2008/09	strohbedeckter Dachstuhl	> 300 Individuen

Probenahme von Motten

Viele Mottenarten sind Schädlinge und zählen zu den Zielorganismen einer Insektizidapplikation. Da sie eine wichtige Nahrungsquelle für Fledermäuse darstellen, wurden sie im Rahmen dieser Arbeit auf Rückstände untersucht. Die Probenahme erfolgte mit Hilfe von Lichtfallen durch B. Djossa so nahe wie möglich an den Beprobungsstandorten (Tagesquartiere) der Fledermäuse. Es wurden alle dämmerungs- bzw. nachtaktiven Motten gesammelt, ohne die einzelnen Arten näher zu bestimmen. Pro Standort wurden 30-80 Tiere (entsprechend 2-10 g) zu einer Probe vereinigt und in mit Isopropanol gefüllten Flaschen konserviert. Die Anzahl gesammelter Proben ist in Tab. 3-7 aufgeführt.

Tab. 3-7: Anzahl gesammelter Mottenproben in den Jahren 2008/09.

	Landwirtschaftszone	Jagdzone	Parkzone
Juli 2008	1	1	-
September 2008	1	-	1
Oktober 2008	1	1	-
Februar 2009	1	-	1
Juli 2009	2	1	1
September 2009	2	1	-
November 2009	2	1	1
Summe	10	5	4

Anmerkung: Eine Probe umfasste 30-80 Motten mit insgesamt 2-10 g.

Probenahme von Fröschen und Kröten

Für die Analyse auf Insektizidrückstände wurden die eher landlebende und einen relativ großen Lebensraum besiedelnde häufige Krötenart *Bufo maculatus* und die am Wasser lebende Froschspezies *Phrynobatrachus latifrons* gesammelt. Die Probenahme wurde 2008 von dem beninischen Doktoranden Gilles Nago (AG Dr. M.O. Rödel) durchgeführt. Dieser beendete seine Arbeit im BIOTA-Projekt Ende 2008, sodass die Probenahmen im darauffolgenden Jahr von dem Burkinabé Dimanche Ahandi Thiombiano weitergeführt wurden. Dieser hatte bereits als Assistent im Rahmen des BIOTA-Projektes Erfahrungen bei der Probenahme von Amphibien gesammelt. Die Kröten bzw. Frösche wurden mit der Hand gefangen und durch Abspülen mit Wasser von Erde etc. gereinigt. Durch Einlegen in Isopropanol wurden sie getötet und konserviert. Bei den größeren Exemplaren wurde der Magen-Darm-Trakt entfernt, die sehr kleinen wurden komplett für die nachfolgenden Analysen verwendet. Je nach Spezies und Alter hatten die Tiere eine sehr unterschiedliche Größe. Sehr große Exemplare wurden als eine Probe behandelt, bei kleineren Exemplaren wurden mehrere zu einer Probe vereinigt, sodass eine Probe jeweils ein Frischgewicht im Bereich von ca. 1-30 g enthielt. Das Gewicht der frischen Probe wurde jeweils direkt vor Ort durch Wiegen auf einer Taschenwaage (PS250, Voltcraft, Hirschau) ermittelt. Die Anzahl gesammelter Proben ist in Tab. 3-8 aufgelistet.

Tab. 3-8: Anzahl gesammelter Amphibienproben in den Jahren 2008/09.

	Landwirtschaftszone	Jagdzone	Parkzone
Juni 2008	1	-	-
Juli 2008	7	4	4
September 2008	5	-	-
Oktober 2008	3	1	-
Juli 2009	3	6	2
September 2009	6	6	3
November 2009	6	4	-
Summe	31	21	9

Anmerkung: Eine Probe umfasste ein bis mehrere Exemplare.

Probenahme von Ameisen und Termiten

Für die Insektizidrückstandsanalysen wurde die im Pendjari-Gebiet weit verbreitete Termitenart *Macrotermes bellicosus* gesammelt. Häufig vorkommende Ameisengattungen in der Region sind *Camponotus*, *Monomorium* und *Messor* (KOLO 2010). Diese Gattungen wurden daher für die Insektizidanalysen gesammelt, die Arten aber nicht näher bestimmt. In der Jagd- und Siedlungszone wurden Ameisen und Termiten direkt auf den Baumwollfeldern und in der Parkzone in der Nähe der Mare gesammelt. Die Beprobung der Ameisen fand entweder direkt von einem Ameisennest oder durch Auslegen von Ködern statt. Bevorzugt wurden die Ameisen direkt von ihrem Nest abgesammelt. Wenn nicht genügend Nester im Beprobungsfeld lagen, wurden Köder ausgelegt. Dafür wurde gepökeltes Rindfleisch aus der Dose an mehreren Punkten entlang von Ameisenstraßen am Beprobungsort verteilt und viermal innerhalb von 24 h nach Ameisen abgesucht. Auch die Termiten wurden direkt von einem Hügel oder durch Auslegen eines Köders beprobt. Als Köder diente ein umgedrehter Tontopf, der mit feuchten Maisstängeln gefüllt war und auf dem Boden platziert wurde. Die Maisstängel werden von den Termiten als indirekte Futterquelle genutzt (vgl. Kap. 2.3.3). Die mit Ködern angezogenen Tiere wurden jeweils mit einer Pinzette aufgenommen und nach Abspülen mit destilliertem Wasser in Isopropanol konserviert. Pro Probe wurden mehrere 100 Tiere vereinigt, bis eine Masse von 5-10 g erreicht wurde. Das Gewicht der frischen Probe wurde direkt vor Ort durch Wiegen auf einer Taschenwaage (PS250, Voltcraft, Hirschau) ermittelt. Die Anzahl der gesammelten Ameisen- und Termitenproben ist in Tab. 3-9 zusammengefasst.

Tab. 3-9: Anzahl gesammelter Ameisen- und Termitenproben in den Jahren 2008/09.

	Landwirtschaftszone		Jagdzone		Parkzone	
	Ameisen	Termiten	Ameisen	Termiten	Ameisen	Termiten
Mai 2008	-	-	-	-	-	3
Juni 2008	-	2	-	1	-	-
Dezember 2008	5	4	-	-	-	-
September 2009	3	3	2	2	1	2
November 2009	3	1	2	2	1	2
Summe	11	10	4	5	2	7

Anmerkung: Eine Probe umfasste mehrere 100 Exemplare mit insgesamt 5-10 g.

Im Jahr 2008 fand keine regelmäßige Beprobung statt, da keine Mitarbeiter im BIOTA-Projekt zur Verfügung standen. Die Termitenproben im Juni 2008 wurden im Rahmen anderer Forschungsarbeiten der AG Prof. J. Korb (Universität Osnabrück) aus Termitenhügeln entnommen. Der Hügel in der Landwirtschaftszone lag dabei nicht auf oder neben einem Baumwollfeld. Nach einem Training für die Mitarbeiter der AG Prof. Bonzi im Dezember 2008 wurde die Probenahme der Ameisen und Termiten zusammen mit den

Probenahmen von Boden und Wasser von ihnen übernommen. Da die Beprobung sehr zeitaufwendig ist, wurden 2009 nur zwei Probenahmen durchgeführt. Die erste wurde im September, nachdem die erste Insektizidapplikation stattgefunden hatte, und die zweite am Ende der Baumwollsaison, nach der Applikation aller Insektizide, durchgeführt.

Probenahme von Boden und Wasser

Boden- und Wasserproben wurden von dem Doktoranden Boukaré Kaboré (AG Prof. Bonzi-Coulibaly) gesammelt. Der Boden wurde jeweils an mehreren, über das gesamte Feld gleichmäßig verteilten Punkten (Abstand ca. 5 m) entnommen. Es wurden jeweils die oberen 5-7 cm mit Hilfe eines handelsüblichen Tulpenstechers (Ø 5 cm) entnommen und zu einer Mischprobe vereinigt. An den Maren erfolgte die Beprobung von Boden entlang des Ufers. Die Proben wurden luftgetrocknet, auf 2 mm gesiebt und bis zur Rückstandsanalyse tiefgekühlt in Gefrierbeuteln aufbewahrt.

Wasserproben wurden aus den Tümpeln in unmittelbarer Nähe zu den Baumwollfeldern und aus den Maren Bori (Jagdzone) und Bali (Pendjari-Park) entnommen. Sie wurden mit 10 mL 4 molarer Schwefelsäure angesäuert und in 1 L-Glasflaschen bis zur Probenaufarbeitung gekühlt gelagert (Transport vom Feld ins Labor in Kühltaschen). In Tab. 3-10 sind die Boden- und Wasserproben aus den Jahren 2008/09 zusammengefasst.

Tab. 3-10: Anzahl gesammelter Boden- und Wasserproben in den Jahren 2008/09.

	Landwirtschaftszone		Jagdzone		Parkzone	
	Boden	Wasser	Boden	Wasser	Boden	Wasser
Mai 2008	7	-	2	-	2	-
Juli 2008	9	-	2	-	2	-
September 2008	9	3	2	3	2	3
Oktober 2008	10	3	3	2	2	3
Dezember 2008	12		2		2	
Juli 2009	3	2	5	3	2	2
September 2009	5	3	5	3	2	2
November 2009	5	-	5	-	2	-
Summe	60	11	26	11	16	10

3.2 Insektizidstandards und Lagerstabilität der Wirkstoffe

Die untersuchten Insektizide umfassen die im beninischen Baumwollanbau eingesetzten Insektizide sowie einige persistente, meist nicht mehr zugelassene Organochlorinsektizide. Außerdem wurden häufig in Umweltproben auftretende Metaboliten, die durch Abbau- und Umwandlungsprozesse in Boden, Wasser und Organismen entstehen können, mit in das Substanzspektrum aufgenommen. Die Referenzsubstanzen wurden von Dr. Ehrenstorfer, Augsburg bezogen. Ausnahme sind β -Cyfluthrin und Heptachlor, die von Riedel-de Haën,

Seelze, gekauft wurden. Die Reinheit der verwendeten Substanzen sowie das zur Herstellung von Urstandards verwendete Lösungsmittel sind in Tab. 3-11 aufgelistet. Hexabrombenzol (HBB) diente als interner Messstandard während der GC/ECD Messung.

Tab. 3-11: Reinheit der verwendeten Referenzsubstanzen und zur Herstellung von Urstandards eingesetzte Lösungsmittel.

Referenzsubstanz	Wirkstoffgruppe	Reinheit [%]	Lösungsmittel
Acetamiprid*	Neonicotinoid	99,0	Acetonitril
Aldrin	Organochlorverbindung	98,1	Hexan/Toluol 1:1
cis-Chlordan	Organochlorverbindung	99,4	Hexan/Toluol 1:1
Chlorpyrifos*	Organophosphat	98,7	Hexan/Toluol 1:1
β-Cyfluthrin*	Pyrethroid	98,5	Hexan/Toluol 1:1
λ-Cyhalothrin*	Pyrethroid	99,8	Hexan/Toluol 1:1
Cypermethrin*	Pyrethroid	92,5	Hexan/Toluol 1:1
Deltamethrin	Pyrethroid	99,3	Hexan/Toluol 1:1
o,p'-DDD	Organochlorverbindung	99,6	Hexan/Toluol 1:1
p,p'-DDD	Organochlorverbindung	98,8	Hexan/Toluol 1:1
o,p'-DDE	Organochlorverbindung	99,0	Hexan/Toluol 1:1
p,p'-DDE	Organochlorverbindung	99,9	Hexan/Toluol 1:1
o,p'-DDT	Organochlorverbindung	99,9	Hexan/Toluol 1:1
p,p'-DDT	Organochlorverbindung	98,4	Hexan/Toluol 1:1
α-Endosulfan*	Organochlorverbindung	99,4	Hexan/Toluol 1:1
β-Endosulfan*	Organochlorverbindung	98,0	Hexan/Toluol 1:1
Endosulfansulfat	Organochlorverbindung	99,5	Hexan/Toluol 1:1
Flubendiamid*	Phthalsäurediamid	97,0	Acetonitril
Heptachlor	Organochlorverbindung	> 99	Hexan/Toluol 1:1
Hexachlorobenzene (HCB)	Organochlorverbindung	99,5	Hexan/Toluol 1:1
Imidacloprid*	Neonicotinoid	98,0	Acetonitril
Lindan (γ-HCH)	Organochlorverbindung	99,1	Hexan/Toluol 1:1
Mirex	Organochlorverbindung	99,9	Hexan/Toluol 1:1
Profenofos*	Organophosphat	98,0	Hexan/Toluol 1:1
Spirotetramat*	Tetransäure-Derivat	98,5	Acetonitril

Die mit * gekennzeichneten Substanzen wurden offiziell im beninischen Baumwollanbau eingesetzt.

Aus den einzelnen Referenzsubstanzen wurden Urstandards mit einer Konzentration von 1 µg/µL angesetzt. Dazu wurden 10,0 mg ± 0,1 mg auf der Analysenwaage (Halb-Mikrowaage R 160P, Sartorius, Göttingen) eingewogen und mit dem entsprechenden Lösungsmittel (Tab. 3-11) im 10 mL Messkolben gelöst. Die verwendeten Lösungsmittel hatten Suprasolv® oder Chromasolv® Qualität und wurden über Merck, Darmstadt, bzw. Sigma-Aldrich, Steinheim, bezogen. Die Urstandardlösungen wurden in Schraubgläsern bei -20 °C aufbewahrt. Aus den Urstandards wurden durch entsprechende Verdünnungen mit Mikroliterspritzen (Serie 700, Hamilton, Bonaduz) Arbeits- und Mischstandards sowie Kalibrierlösungen hergestellt.

Test zur Lagerstabilität von Insektiziden

Die gesammelten Organismen wurden am Ort der Probenahme in Isopropanol konserviert und so kühl wie möglich bis zu ihrer Aufarbeitung gelagert. Eine durchgehende Kühlkette

konnte jedoch nicht immer gewährleistet werden. Im Laborversuch wurde deshalb die Lagerstabilität der untersuchten Insektizide bei verschiedenen Temperaturen (-20 °C, 5 °C, 20 °C, 40 °C) getestet. Dazu wurden Mischstandards in Isopropanol hergestellt und für 112 d bei den entsprechenden Temperaturen im Dunkeln stehen gelassen. Nach 1, 3, 7, 14, 21, 28, 56 und 112 d wurde jeweils eine Teilmenge (20 µL) entnommen und mit GC/ECD und HPLC/DAD die Konzentration der Insektizide bestimmt.

3.3 Methode zur Bestimmung der Insektizide in den Nicht-Zielorganismen

Die Aufarbeitung der Proben erfolgte in Anlehnung an die Multimethode L-00.00-34 der Amtlichen Sammlung nach § 35 LMBG (1999). Die bestehende Methode wurde an die tierische Matrix angepasst und auf die untersuchten Insektizide optimiert (vgl. Abb. 3-3). In Zusatzversuchen wurde die Methode validiert und im Rahmen der Qualitätssicherung analytischer Methoden Wiederfindungsraten, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen ermittelt. In einer Probenserie wurden jeweils fünf Proben und ein Chemikalienblindwert parallel aufgearbeitet. Alle Glasgeräte wurden unmittelbar vor der Verwendung mehrfach mit Aceton und n-Hexan gespült. Die Qualität und Quantität der Probenaufarbeitung, der Analyse und Identifizierung wurden durch Blindwertüberprüfung, regelmäßige Kontrollmessungen mit Standardlösungen und Messung mit internem Standard abgesichert.

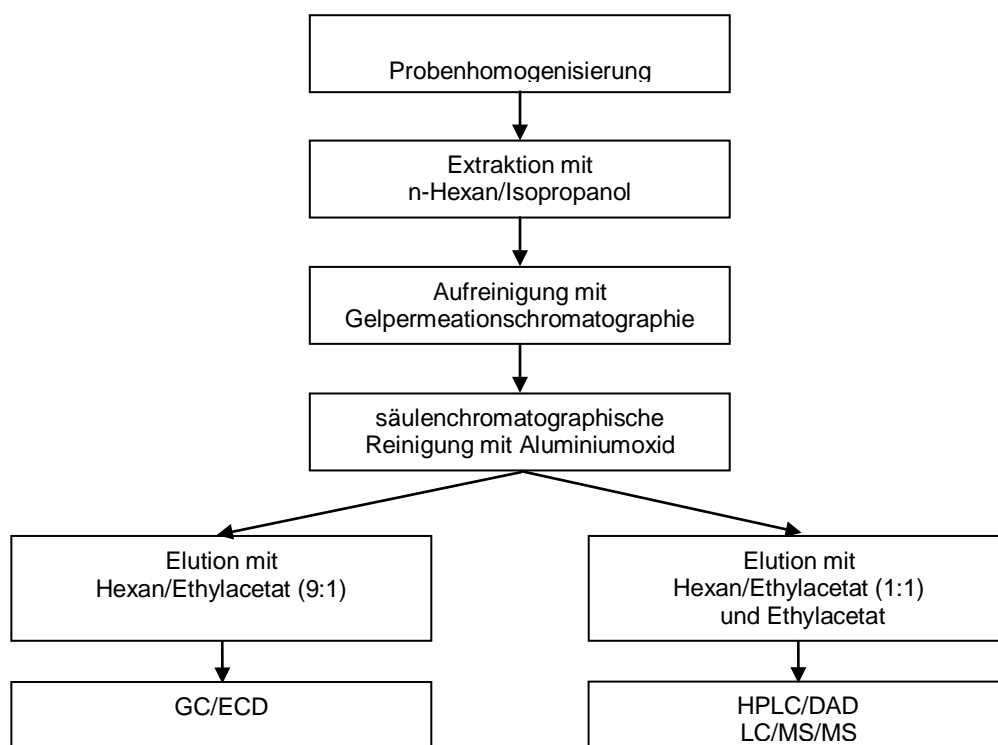


Abb. 3-3: Analysenschema für Insektizide in Nicht-Zielorganismen.

3.3.1 Probenvorbereitung und Extraktion

Die in Isopropanol konservierte Organismenprobe wurde bei Raumtemperatur aufgetaut. Das zur Konservierung verwendete Isopropanol wurde in einen Messkolben überführt und mit Isopropanol auf 100 mL aufgefüllt. Die konservierten Organismen wurden mit einem handelsüblichen Mixer (CH180A, Kenwood, Heusenstamm) zerkleinert und anschließend in einem Porzellanmörser mit 25 g Seesand (reinst, Roth, Karlsruhe) und 25 g Natriumsulfat (p.a., Roth, Karlsruhe) homogenisiert. Das Natriumsulfat wurde zuvor für 4 h im Muffelofen (M110, Heraeus Instruments, Hanau) bei 500 °C geglüht. Die homogenisierte Probe wurde in einen 500 mL Erlenmeyerkolben überführt und mit dem Isopropanol und zusätzlich mit 200 mL n-Hexan versetzt. Der Erlenmeyerkolben wurde mit Stopfen und Klemme verschlossen und über Nacht bei 200 U/min auf einem Horizontalschüttler (GFL Typ 3020, Gesellschaft für Labortechnik, Burgwedel) geschüttelt. Der Extrakt wurde über getrocknetem Natriumsulfat in einen Messzylinder filtriert. Dazu wurde ca. 2 cm² mit Aceton und Hexan extrahierte Glaswolle (Merck, Darmstadt) in der Mündung eines Glastrichters platziert und darüber ca. 60 g Natriumsulfat gefüllt. Nach Spülen des Natriumsulfats mit etwa 5 mL n-Hexan wurde der Extrakt filtriert. Von dem filtrierten Extrakt wurde ein Aliquot von 200 mL zur weiteren Aufarbeitung und ein Aliquot von 20 mL zur Fettbestimmung abgenommen. Zur Bestimmung des Fettgehaltes wurde das Aliquot in einen gewogenen 25 mL Spitzkolben überführt und am Rotationsverdampfer (Büchi, Flawil) bis zur Trockene eingeeengt. Anschließend wurde die Probe 3 h bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet und nach Abkühlen im Exsikkator erneut gewogen. Das 200 mL Aliquot wurde am Rotationsverdampfer auf wenige mL eingeeengt, in einen 25 mL Spitzkolben überführt und nach Umlösen in Cyclohexan/Ethylacetat (1:1) auf ein Endvolumen von 5 mL gebracht. Vor dem Einengen wurden 2-3 Tropfen Dodecan (Fluka, Buchs) als Keeper zu den Proben gegeben.

3.3.2 Aufreinigung mit GPC (Gelpermeationschromatographie)

Die Aufreinigung mit der GPC hat sich zur Abtrennung von in Proben enthaltenen Fetten bewährt (SPECHT und TILLKES 1980). Die in Cyclohexan/Ethylacetat umgelöste Probe wurde über einen Membranfilter (Chromafil® Xtra PTFE-45/25, Macherey-Nagel, Düren) in ein GPC-Röhrchen filtriert. Die Geräteparameter für die GPC sind in Tab. 3-12 aufgelistet. Von den 5 mL Extrakt wurde ein Aliquot von 4 mL auf die GPC-Säule aufgegeben. Die ersten 110 mL Eluat wurden verworfen. Die anschließende Analytfraktion von 130 mL wurde in einem 250 mL Rundkolben aufgefangen. Um die Säule zu spülen wurde mit weiteren 50 mL eluiert. Die Analytfraktion wurde anschließend am Rotationsverdampfer eingeeengt, in einen 25 mL Spitzkolben überführt und in n-Hexan umgelöst.

Tab. 3-12: Geräteparameter GPC.

Messgerät	GPC-System (Abimed, Düsseldorf)
Probenaufgabe	Gilson Injektor m 231 mit Gilson Dilutor m 401 und Rheodyne 7010 Probenschleife
Pumpe	Gilson m 302 mit Manometermodul m 804C
Eluent	Cyclohexan/Ethylacetat 1:1
Flussrate	5 mL/min
Injektionsvolumen	4 mL
Säule	Glassäule LC-1-23, Länge 58 cm, Durchmesser 25,4 mm (Latek, Eppelheim)
Säulenmaterial	Bio Beads [®] S-X8, 200-400 mesh (Bio-Rad Laboratories), vor Befüllen der Säule 12 h im Eluenten gequollen
Probensammler	Gilson Fraktionssammler m 201

3.3.3 Aufreinigung mit Aluminiumoxid-Säule

Zur weiteren Aufreinigung wurde eine Säulenchromatographie mit Aluminiumoxid durchgeführt. Neben der Abtrennung von störenden Begleitsubstanzen wurde gleichzeitig eine Fraktionierung der Analyten erzielt. Über den Auslass einer Chromatographiesäule (Länge: 30 cm, Durchmesser: 1,5 cm) wurde etwas Glaswolle platziert und die Säule zur Hälfte mit n-Hexan gefüllt. Danach wurde 10 g desaktiviertes, neutrales Aluminiumoxid (Alumina 90, standardisiert, Merck, Darmstadt) in die Säule gefüllt und anschließend eine 1 cm Schicht geglühtes Natriumsulfat darüber gegeben. Das Aluminiumoxid wurde zuvor in einer Porzellanschale über Nacht bei 180 °C im Trockenschrank aktiviert. Die Desaktivierung mit 12,5% Seralpur-Wasser erfolgte durch intensives Schütteln per Hand. Die in n-Hexan umgelöste Probe wurde mit einer Pasteurpipette vorsichtig auf die Säule gegeben. Die Elution erfolgte mit drei verschiedenen Elutionsmitteln und einer Tropfgeschwindigkeit von 1-2 Tropfen pro Sekunde. Die Probe wurde dabei in zwei Fraktionen aufgeteilt (GC- und HPLC-Fraktion). Die Elution der GC-Fraktion erfolgte mit 70 mL Hexan/Ethylacetat (9:1) in einen Rundkolben. Nach Wechsel des Auffangkolbens wurde die HPLC-Fraktion mit weiteren 50 mL Hexan/Ethylacetat (1:1) und 50 mL reinem Ethylacetat eluiert. Die GC-Fraktion wurde nach Einengen am Rotationsverdampfer in einen 1 mL Messkolben überführt, mit 40 µL internem Standard (10 ng/µL HBB) versetzt und mit n-Hexan bis zur Eichmarke aufgefüllt. Die Lösung wurde in ein GC-Vial überführt und bis zur GC-Analyse im Kühlschrank aufbewahrt. Die HPLC-Fraktion wurde am Rotationsverdampfer eingengt und in Acetonitril umgelöst, anschließend in einen 1 mL Messkolben überführt und mit Acetonitril bis zur Eichmarke aufgefüllt. Nach Überführung in ein Vial wurde die Probe bis zur HPLC-Analyse im Kühlschrank aufbewahrt.

3.3.4 Identifizierung und Quantifizierung

Die Analyse der Organochlor- und Organophosphatinsektizide sowie der Pyrethroide erfolgte mit GC/ECD, Neonicotinoide (Acetamiprid und Imidacloprid), Flubendiamid und Spirotetramat wurden mit HPLC/DAD bzw. LC/MS/MS bestimmt. Die Identifizierung der Insektizide mittels GC/ECD erfolgte über den Retentionszeitvergleich mit Referenzsubstanzen. Eine Bestätigung der mit GC/ECD identifizierten Stoffe mittels GC/MS war meistens nicht möglich, da die Konzentrationen der Stoffe in den Proben zu gering waren. Die Identifizierung und Quantifizierung erfolgte mit einer DB-5 Kapillarsäule. Zur Absicherung der Ergebnisse erfolgte eine weitere Messung mit einer Kapillarsäule anderer Polarität (DB-35). Das gaschromatographische System wurde regelmäßig gewartet, da es trotz Reinigung der Extrakte von Matrixbestandteilen zu Verunreinigungen kam. Dabei wurde die GC-Säule häufiger injektorseitig gekürzt sowie regelmäßig Insert-Liner und Septum gewechselt. Die Geräteparameter des GC/ECD sind in Tab. 3-13 dargestellt.

Tab. 3-13: Geräteparameter GC/ECD.

Messgerät	HP 5890 Series II mit HP 7673 Series Autosampler
Injektor	split/splitless; nach unten verjüngter Liner
Injektor Temperatur	250 °C
Injektionsvolumen	1 µL splitless 0,75 min
Septum purge	5 mL/min
Trägergas	2 mL/min, Helium 4.6
Trennsäule	DB 5 (J&W Scientific): 60 m Länge; 0,32 mm I.D.; 0,25 µm Filmdicke DB 35MS (J&W Scientific): 60 m Länge; 0,25 mm I.D.; 0,25 µm Filmdicke
Temperaturprogramm	DB-5: 60 °C (2 min) – 30 °C/min – 160 °C – 2 °C/min – 240 °C – 30 °C/min – 280 °C (15 min) DB-35: 60 °C (1 min) – 30 °C/min – 165 °C – 2 °C/min – 250 °C – 10 °C/min – 300 °C (15 min)
Detektor	⁶³ Ni-ECD
Detektortemperatur	300°C
Make-up gas	N ₂ , 60 mL/min
Software	HP 3365 Series II ChemStation Version A.03.21

Die thermolabilen und relativ polaren Substanzen Acetamiprid, Flubendiamid, Imidacloprid und Spirotetramat wurden mit Flüssigchromatographie analysiert. Analytkonzentrationen > 100 pg/µL wurden mit HPLC/DAD gemessen. Bei geringeren Probenkonzentrationen kam das um den Faktor 100-1000 empfindlichere LC/MS/MS zum Einsatz. Die Identifizierung der mit HPLC/DAD gemessenen Proben erfolgte durch UV-Spektrum und Retentionszeit, bei LC/MS/MS durch Retentionszeitvergleich und ausgewählte charakteristische Molekül- und Fragmentationen. Für die Messung mit HPLC/DAD wurden Lösungsmittelgradient und Detektionswellenlängen für die Trennung, Detektion und Quantifizierung der Analyten optimiert. Die verwendeten Parameter und Geräteeinstellungen sind in Tab. 3-14 und Tab. 3-15 zusammengefasst.

Tab. 3-14: Geräteparameter HPLC/DAD.

Messgerät	Agilent 1100 Serie		
Probenaufgabe	Autosampler Agilent 1100 Serie		
Injektionsvolumen	20 µL		
Pumpe	Binäre Pumpe Agilent 1100 Serie (Hochdruckgradientensystem)		
Trennsäule	Agilent Zorbax SB-C18 3,5 µm (150 mm x 4,6 mm)		
Fließmittel	Eluent A: Acetonitril/Wasser 10/90 + 0,01% Ameisensäure Eluent B: Acetonitril + 0,02% Ameisensäure		
Flussrate	0,5 mL/min		
Gradient	Zeit [min]	A [%]	B[%]
	2	100	0
	20	30	70
	25	0	100
	37	0	100
Detektor	Diodenarray-Detektor Agilent 1100 Serie mit Deuteriumlampe		
Wellenlänge	230 nm (Flubendiamid und Spirotetramat); 248 nm (Acetamidrid); 270 nm (Imidacloprid)		
Software	ChemStation for LC 3D Rev. A.10.02		

Tab. 3-15: Geräteparameter LC/MS/MS.

LC-Bedingungen					
Messgerät	Agilent 1200 Serie				
Probenaufgabe	Agilent 1200 High Performance Autosampler				
Injektionsvolumen	10 µL				
Pumpe	Binäre Pumpe Agilent 1200 Serie (Hochdruckgradientensystem)				
Trennsäule	Agilent Zorbax SB-C18 3,5 µm (150 mm x 4,6 mm)				
Fließmittel	Eluent A: Acetonitril/Wasser 10/90 + 0,01% Ameisensäure Eluent B: Acetonitril + 0,02% Ameisensäure				
Flussrate	0,5 mL/min				
Gradient	2 min 100% A; dann in 15 min auf 100% B				
MS-Bedingungen					
Messgerät	Applied Biosystems/MDS SCIEX 4000 Q Trap™ LC/MS/MS				
Ionisation	ESI				
Scantyp	MRM (Multiple Reaction Monitoring)				
Scan		Precursor ion (Q1)	Product ion (Q3)		
	Acetamidrid	223	126/56		
	Imidacloprid	256	209/175		
	Spirotetramat	374	302/216		
	Flubendiamid	681	254/272		
Polarität	positiver Modus (Acetamidrid, Imidacloprid, Spirotetramat) negativer Modus (Flubendiamid)				
Ionisierungsparameter	GS1 (Nebulizer gas):	30 psi			
	GS2 (Turbo gas):	80 psi			
	TEM (Temperature):	650 °C			
	CUR (Curtain gas):	20 psi			
	CAD (Collision gas):	medium			
	IS (IonSpray Voltage):	4000 V			
	ihe (Interface Heater):	off			
Komponenten- abhängige Parameter		DP [V]	EP [V]	CE[V] CXP[V]	
	Acetamidrid	66	5	29	6
	Imidacloprid	71	5	31	14
	Spirotetramat	91	5	47	14
	Flubendiamid	-105	-15	-42	-5
Software	Analyst® Software 1.5				

DP=Declustering Potential; EP= Entrance Potential; CXP= Collision Cell Exit Potential; CE= Collision Energy

Um während der LC/MS/MS Messung möglichst hohe Signalintensitäten zu erzielen, wurden die Ionisierungs- und Detektionsbedingungen manuell für die einzelnen Analyten optimiert. Zunächst wurden für jede Substanz die Massen der intensivsten Ausgangs- (Precursor Ion) und Tochterionen (Product Ion) ermittelt. Anschließend wurden folgende verbindungs-spezifische Größen für jede Substanz optimiert: Ionisierungsmodus, Declustering Potential (DP), Collision Cell Exit Potential (CXP), Collision Energy (CE). Im nächsten Schritt wurden die Ionisierungsparameter mittels Fließinjektion optimiert.

Die Quantifizierung erfolgte über manuelle Integration der Peakflächen bei GC/ECD mit interner Standardisierung und bei HPLC/DAD und LC/MS/MS mit externer Standardisierung. Die Kalibrierung erfolgte über 4-5 Konzentrationsstufen, angepasst an den Konzentrationsbereich der Analyten in den Proben. Der Rückstand eines identifizierten Stoffes in der entsprechenden Probe, wurde nach folgender Formel berechnet:

$$w_R = \frac{c_A}{\frac{m_A \cdot V_{Ex1}}{V_{Ex} \cdot V_{End}}} \cdot \frac{V_{GE}}{V_{GA}} \quad \text{Formel 3-1}$$

- w_R : Rückstand [mg/kg]
 c_A : Konzentration des identifizierten Stoffes in der Messlösung [$\mu\text{g/mL}$]
 m_A : Einwaage der Analysenprobe [g]
 V_{Ex} : Gesamtvolumen bei der Extraktion [mL]
 V_{Ex1} : Aliquot von V_{Ex} zur weiteren Aufarbeitung [mL]
 V_{End} : Endvolumen der Extraktlösung [mL]
 V_{GA} : zur GPC eingesetztes Teilvolumen der Extraktlösung [mL]
 V_{GE} : Endvolumen des GPC-Eluats [mL]

3.3.5 Zusatzversuche

Zur Qualitätssicherung der Analysenmethode wurden Zusatzversuche durchgeführt. Dafür wurden die Kriterien der DFG (1991) herangezogen, wonach in Zusatzversuchen für die Analyte Wiederfindungsraten von 70-110% mit Standardabweichungen von $\sigma \leq 20\%$ erreicht werden sollen. Dabei wurden die Zusatzversuche mit verschiedenen tierischen Matrices durchgeführt, die den Realproben in ihrer Zusammensetzung möglichst ähnlich waren. Die Zusatzversuche wurden anschließend im Rahmen der Routineanalytik regelmäßig wiederholt. Die Matrix wurde dafür jeweils mit einem Mischstandard aller untersuchten Substanzen dotiert und wie in Kap. 3.3 beschrieben aufgearbeitet. Die Dotierung erfolgte mit unterschiedlichen Konzentrationen (zwischen 4,5 $\mu\text{g/kg}$ FG und 90 $\mu\text{g/kg}$ FG) und jeweils in Doppelbestimmung. Als Matrix wurden im Supermarkt erworbenes Schweine-, Rind- und Putenfleisch mit Fettgehalten von 3-35% verwendet. Zur Nachahmung der Insektenmatrix wurden über den Zoofachhandel bezogene Bachflohkrebse (*Gammarus pulex*) mit ca. 2% Fettanteil und Mehlwürmer mit ca. 35% Fettanteil verwendet.

3.3.6 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32645

Die Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für die untersuchten Insektizide erfolgte nach DIN 32645 (2006). Zunächst wurden nach der oben beschriebenen Aufarbeitungsmethode Matrixproben aus Schweinefleisch hergestellt. Diese wurden mit Insektizidstandards steigender Konzentrationen (1-50 pg/ μ L) dotiert, wobei jede Konzentrationsstufe viermal angesetzt wurde. Es wurden zwei verschiedene Insektizidmischstandards für die Dotierung angesetzt. Einer mit den Organochlor- und Organophosphatverbindungen sowie den Pyrethroiden, der andere mit Acetamiprid, Flubendiamid, Imidacloprid und Spirotetramat. Der erste Mischstandard diente zur Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze mit GC/ECD, der zweite mit LC/MS/MS. Nach Messung der Matrixstandards wurden die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen über die Kalibriergeradenmethode errechnet. Dabei gehen die Peakflächen der einzelnen Substanzen in die in der DIN 32645 (2006) angegebenen mathematischen Formeln ein.

3.3.7 Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung erfolgte mit der Software PASW Statistics Version 18.0. Zur Überprüfung der Signifikanz wurde der U-Test nach Mann und Whitney (für zwei Stichproben) oder der H-Test von Kruskal & Wallis (> 2 Stichproben) durchgeführt. Der Mann-Whitney-U-Test basiert auf der Vergabe von Rangzahlen und vergleicht die zentrale Tendenz (des Mittelwertes, der Wölbung und der Schiefe) zweier unabhängiger Stichproben. Die Nullhypothese, dass zwei Stichproben gleich seien, wurde verworfen, wenn U kleiner als ein vorgegebenes U_{krit} war. Der Kruskal-Wallis-H-Test führt eine einfaktorielle Varianzanalyse durch, um festzustellen, ob zwischen mehreren Faktorstufen signifikante Unterschiede auftreten. Wie der U-Test basiert dieser auf einer gemeinsamen Rangreihe der Werte aller Stichproben (LOZÁN und KAUSCH 2004). Zeigte der Kruskal-Wallis-H-Test signifikante Unterschiede wurde ein multipler Mittelwertvergleich nach Bonferroni angewendet, um zu sehen, welche Gruppen sich signifikant voneinander unterscheiden. Der Post-Hoc-Test nach Bonferroni beruht auf dem Vergleich aller Mittelwerte zu einem gemeinsamen Niveau α . Als signifikant wurden Messdaten betrachtet, bei denen mindestens eine 95%ige Wahrscheinlichkeit (Signifikanzniveau $p < 0,05$) bestimmt werden konnte. Die einfache Varianzanalyse (ANOVA) konnte nicht angewendet werden, da die experimentellen Daten (Grundgesamtheiten) nicht normalverteilt waren (Test auf Normalverteilung mit Kolmogorov-Smirnov bzw. Shapiro-Wilk). Auch nach Transformation der Messwerte waren die Voraussetzungen für ein parametrisches Verfahren nicht gegeben.

3.4 Methode zur Bestimmung der Insektizide in Boden und Wasser

Die Analysen der Wasserproben wurden von dem staatlichen Labor L'ONEA (Office National de l'Eau et de l'Assainissement) nach ihrer Hausmethode (s.u.) durchgeführt. Die Bodenproben wurden von unseren Kooperationspartnern (AG Prof. Bonzi-Coulibaly, Universität Ouagadougou) am Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie (IÖNC) in Braunschweig aufgearbeitet und analysiert. Die Methode (s.u.) wurde in Anlehnung an die Hausmethode des IÖNC für die Aufarbeitung an die am Institut in Ouagadougou vorhandene Infrastruktur angepasst. Das heißt, es wurde Wert darauf gelegt, dass die Methode ohne größeren instrumentellen Aufwand (z.B. GPC) vor Ort angewendet werden kann.

3.4.1 Aufarbeitung der Wasserproben

Die angesäuerten Wasserproben wurden bei 4 °C gelagert und innerhalb weniger Tage nach Probenahme aufgearbeitet. Die Wasserprobe wurde mit zweimal je 30 mL n-Hexan extrahiert und anschließend die abgenommene organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration der organischen Phase wurde diese am Rotationsverdampfer eingengt, im Messkolben auf 2 mL aufgefüllt und mit GC/ECD analysiert.

3.4.2 Aufarbeitung der Bodenproben

Der Boden wurde nach der Probenahme luftgetrocknet, auf 2 mm gesiebt und bis zur Aufarbeitung eingefroren. Von jeder Probe wurde der Wassergehalt bestimmt, indem 10 g Boden in eine Porzellanschale gewogen und über Nacht im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet wurden. Für die Extraktion wurden 50 g Boden in einen Erlenmeyerkolben gewogen, mit 50 mL destilliertem Wasser und 100 mL Aceton (Suprasolv®) versetzt und über Nacht bei 200 U/min auf einem Horizontalschüttler geschüttelt. Nach Zugabe von 100 mL Cyclohexan (Suprasolv®) und 15 g Natriumchlorid wurde die Probe weitere 60 min geschüttelt. Die organische Phase wurde in einen 250 mL Erlenmeyerkolben überführt und mit 25 g Natriumsulfat getrocknet. Ein abgenommenes Aliquot von 100 mL wurde am Rotationsverdampfer eingengt, in n-Hexan aufgenommen und auf ca. 1 mL konzentriert. Die Probe wurde auf eine Säule mit Aluminiumoxid (desaktiviert mit 12,5% Wasser) gegeben und mit 50 mL n-Hexan/Ethylacetat (7:3) eluiert (Durchführung siehe Kap. 3.3.3). Das Eluat wurde am Rotationsverdampfer eingengt und in einem 1 mL Messkolben, nach Zugabe des internen Standards HBB, bis zu Eichmarke aufgefüllt. Die Messung erfolgte mit GC/ECD.

Zur Charakterisierung des Bodens wurden Wassergehalt (vgl. vorheriger Abschnitt), Korngröße und der Anteil an organischem Kohlenstoff (C_{org}) bestimmt. Der Wassergehalt wurde von jeder Bodenprobe bestimmt, Korngröße und C_{org} nur von einigen ausgewählten

Proben. Die Bestimmung der Korngröße erfolgte durch das Labor BUNASOL in Ouagadougou nach der FAO-Methode Nr. 10 (DEVIS und FREITAS 1984). Der C_{org} wurde mit dem Dohrmann C-Analysator (DC-90, Dohrmann, München) durch Oxidation im Sauerstoffstrom bei 900 °C bestimmt. Die Kalibrierung des C-Analysators erfolgte mit 10% Oxalsäure-Dihydrat in Aluminiumoxid.

3.5 Ökotoxikologische Tests

3.5.1 Wirkungstests mit der Krötenart *Bufo maculatus*

Die ökotoxikologischen Experimente fanden mit der im Projektgebiet weit verbreiteten Krötenart *Bufo maculatus* statt. Der Versuch wurde im Projektgebiet in einer Art Pavillon (siehe Abb. 3-4) auf dem Gelände der Verwaltung des Pendjari-Parks in Tanguiéta, Benin, mit offizieller Genehmigung durchgeführt, da ein Transport von lebenden Organismen nach Deutschland nicht möglich war. Während des Versuchs wurden Kaulquappen unterschiedlichen Insektizidkonzentrationen ausgesetzt und ihr Verhalten bis zur Metamorphose beobachtet. Es wurden die zwei im beninischen Baumwollanbau eingesetzten Insektizidformulierungen Cotofan (Wirkstoff α - und β -Endosulfan) und Tihan (Wirkstoffe Flubendiamid und Spirotetramat) verwendet. Je Insektizidformulierung wurden drei verschiedene Anfangskonzentrationen (1, 10 und 100 μg Wirkstoff/L Wasser) gewählt und das Wasser während des Versuchszeitraumes nicht gewechselt, um einen einmaligen Insektizideintrag zu simulieren. Nach Beendigung des Versuches wurden die Kaulquappen in Isopropanol konserviert und im Labor in Braunschweig auf Insektizidrückstände analysiert.



Abb. 3-4: Pavillon, in dem die Versuche durchgeführt wurden, und während des Versuchs eingesetzte Wannen.

Haltungsbedingungen während des Experiments

Die Kaulquappen wurden in beschichteten Aluminiumwannen (33 x 27 x 5 cm) gehalten (vgl. Abb. 3-4). Die Wannen wurden mit je 2,5 L Regenwasser mit der entsprechenden Konzentration an Cotofan bzw. Tihan befüllt und auf dem Versuchsgelände zufällig verteilt (randomisiertes Versuchsverfahren). Es wurden drei verschiedene Konzentrationen je Insektizid (1 µg/L; 10 µg/L und 100 µg/L) und ein insektizidfreier Kontrollansatz mit jeweils fünf Wiederholungen angesetzt, d.h. insgesamt wurden 35 Wannen aufgestellt. Die gewünschten Konzentrationen wurden durch Verdünnung der Insektizidformulierung (bei Cotofan aus 350 g/L Endosulfan, bei Tihan aus 100 g/L Flubendiamid und 75 g/L Spirotetramat) mit Regenwasser hergestellt. Parallel wurden in vier Braunglasflaschen dieselben drei Konzentrationen und ein Blindwert ohne Insektizid angesetzt. Diese Lösungen dienten zum Ergänzen von Wasser, welches zur Entsorgung von Abfallstoffen (Kot und Futterreste) während der Versuchsdauer aus den eigentlichen Experimentierwannen entnommen wurde. Verdunstungsverluste wurden durch Regenwasser ergänzt. Der Laich von *Bufo maculatus* wurde in Tümpeln auf dem Gelände der Parkverwaltung gesammelt und bis zum Schlüpfen in zwei Kunststoffeimern aufbewahrt. Die frisch geschlüpften Kaulquappen wurden in die zuvor aufgestellten und befüllten Wannen gesetzt. Die Besatzdichte betrug fünf Kaulquappen pro Wanne. Die Individuen wurden täglich mit handelsüblichem Fischfutter (Flocken) gefüttert und Kot und Futterreste mit einer Messpipette aus den Wannen entfernt.

Beendigung des Experiments

Das Experiment wurde nach 28 Tagen beendet. Fast alle Kaulquappen hatten in dieser Zeit die Metamorphose vollzogen, d.h. die Gliedmaßen waren vollständig entwickelt, der Schwanz noch nicht vollständig zurückgebildet. Sobald eine Kaulquappe vollständig entwickelt war, wurde sie aus der Wanne genommen, in Isopropanol konserviert und das Frischgewicht bestimmt. Die fünf Individuen einer Wanne wurden jeweils zusammen in einem 8 mL Schraubglas aufbewahrt und bis zu ihrem Transport nach Deutschland bei 5 °C im Kühlschrank gelagert. Hier wurden sie nach der in Kap. 3.3 beschriebenen Methode aufgearbeitet und auf Rückstände analysiert.

Datenaufnahme während des Versuches

Zur Bestimmung der Insektizidkonzentration im Wasser im Verlaufe des Experiments wurde nach 1, 3, 7, 14, 21 und 28 d jeweils ein bestimmtes Wasservolumen aus den Wannen entnommen und die enthaltenen Wirkstoffe über SPE (Solid Phase Extraction) angereichert.

Dazu wurden für jede Konzentrationsstufe zwei extra Wannen aufgestellt, aus denen die Wasserentnahme für die SPE-Kartuschen erfolgte. Es wurden Bakerbond SPE PolarPlus®C₁₈-Kartuschen (Mallinckrodt Baker, Phillipsburg, USA) verwendet. Die Kartuschen wurden auf eine Vakuumbox gestellt und mit 12 mL Isopropanol und 6 mL deionisiertem Wasser konditioniert. Danach wurde das entsprechende Volumen (10 mL bzw. 100 mL) mit Hilfe einer Spritze (PE-Einmalspritzen, Braun, Melsungen) aus der entsprechenden Wanne entnommen und über die SPE-Kartusche gegeben. Mit einer Vakuumpumpe (Laboport, KNF Neuberger, Freiburg) wurde die Durchlaufgeschwindigkeit reguliert und anschließend die Kartuschen für 1 h trocken gesaugt. Die Kartuschen wurden mit Parafilm abgedeckt, in Aluminiumfolie verpackt und bis zu ihrem Transport nach Deutschland im Kühlschrank bei 5 °C gelagert. In Braunschweig wurden die Wirkstoffe mit je 10 mL Ethylacetat (für Cotofan) bzw. Acetonitril (für Tihan) von den Kartuschen eluiert, auf 1 mL eingeeengt und mit GC/ECD bzw. LC/MS/MS analysiert.

Über den gesamten Versuchszeitraum wurden verschiedene Parameter aufgenommen:

- Wassertemperatur über Thermobutton (iButton®, Maxim Integrated Products, Sunnyvale, CA, USA) in insgesamt 6 Wannen (3 Konzentrationen x 2 Insektizidformulierungen)
- Ammoniumgehalt, Nitratgehalt, Nitritgehalt, Gesamthärte und Chloridgehalt über Schnelltests (Visocolor Eco von Macherey&Nagel)
- Wassertemperatur, pH-Wert und Leitfähigkeit mit Kombigerät HI 98129 (Hanna Instruments, Kehl am Rhein)
- Abnahme von Wasserproben (16 mL, versetzt mit je 200 µL Salpetersäure) aus einer Wanne je Konzentrationsstufe zur Bestimmung von Kationen (Al, Ca, Fe etc.) mittels ICP-OES

Weiterhin wurde während des Versuchs die Aktivität ausgewählter Kaulquappen jeder Konzentrationsstufe über ein auf die Gefäßböden aufgezeichnetes Raster (2 x 2 cm) aufgenommen. Dazu wurde jeweils eine Kaulquappe aus einer Wanne zufällig ausgewählt und ihre Schwimmaktivität für 3 min beobachtet, indem ihre Überquerungen des Rasters gezählt wurden. Von jeder Kaulquappe wurden die Dauer bis zur Metamorphose und krankhafte Veränderungen notiert. Am Ende des Versuchs wurden die Kaulquappen einzeln gewogen (Taschenwaage PS250, Voltcraft, Hirschau) und ihre Größe gemessen (mit Millimeterpapier unter Petrischale).

3.5.2 Akkumulationstests mit der Ameisenart *Pachycondyla caffraria*

Bei diesem Test wurden Ameisen mit insektizidkontaminierter Nahrung gefüttert und am Ende untersucht, inwieweit die Insektizide in den Ameisen akkumuliert wurden. Das Versuchsdesign wurde zusammen mit den Zoologen Dr. Yéo Kolo und Dr. Souleymane Konaté (Université de Abobo-Adjamé, Elfenbeinküste) entwickelt. Die Herstellung der eingesetzten Insektizidlösungen, die Aufarbeitung und Analyse der Proben fanden in Braunschweig statt. Der eigentliche Akkumulationstest mit Ameisen fand im Frühjahr 2010 in der Versuchsstation Lamto (Elfenbeinküste) statt. Durchgeführt wurde er im Rahmen einer Masterarbeit von dem Studenten Adelphe Hala. Als Testspezies wurde die mittelgroße karnivore Ameisenart *Pachycondyla caffraria* ausgewählt. Sie gehört zur Unterfamilie der Ponerinae (Urameisen) und ist in Westafrika eine weit verbreitete Art, die man sowohl in der Savanne als auch in den Wäldern findet.

Haltungsbedingungen während des Experiments

Während des Versuchs wurden je 15 Ameisen zusammen in einer Petrischale (\varnothing 9,4 cm) gehalten. Der Boden der Petrischalen wurde mit Gips ausgekleidet, um eine natürliche Umgebung für die Ameisen zu simulieren. Zusätzlich wurden je drei Kokons und vier Larven, die aus dem gleichen Nest wie die verwendeten Ameisen stammen, in die Petrischalen getan, um den Ameisen eine ihrer Natur entsprechende Beschäftigung zu geben. Wie bei den Wirkungstests mit *Bufo maculatus* wurden die Wirkstoffe der Insektizidformulierungen Cotofan und Tihan verwendet. Pro Formulierung wurden drei unterschiedliche Konzentrationen (8 pg/ μ L, 80 pg/ μ L und 800 pg/ μ L) von je 5 mL angesetzt. Cotofan wurde dabei in n-Hexan verdünnt, Tihan in Acetonitril. Als Futter wurde handelsüblicher Dosenthunfisch verwendet. Zur Präparation des Futters wurden 10 g Thunfisch mit der entsprechend verdünnten Insektizidlösung versetzt und im Mörser homogenisiert. Die Mischung wurde 3 h an der Luft getrocknet, damit das komplette Lösungsmittel verdampfen kann. Anschließend wurde etwas destilliertes Wasser zugegeben, um eine bessere Konsistenz zu erzielen. In eine Petrischale wurden je 0,5 g des homogenisierten Thunfisches gegeben. Jede Konzentrationsstufe wurde in zehn Wiederholungen angesetzt und zusätzlich je zehn Blindwerte mit n-Hexan, Acetonitril und destilliertem Wasser durchgeführt. Zur Bestückung aller Petrischalen je Konzentrationsstufe wurden insgesamt 5 g verwendet, der Rest wurde in Isopropanol konserviert und in Braunschweig aufgearbeitet und analysiert. Während des Versuchs wurde das Verhalten der Ameisen beobachtet sowie Temperatur und Lichtverhältnisse kontrolliert.

Beendigung des Experiments

Der Versuch lief über einen Zeitraum von 12 Tagen. Nach Abbruch des Tests wurden die Ameisen in Isopropanol konserviert. Dazu wurden die 15 Ameisen aus je einer Petrischale in mit Isopropanol gefüllte 8 mL Braunglas-Schraubgefäße (Zinnsergläschen) mit teflonkaschiertem Deckel überführt. Das Frischgewicht der 15 Ameisen wurde bestimmt, indem die Gefäße vor und nach der Überführung der Ameisen gewogen wurden. Sind einzelne Ameisen bereits vor Ablauf des Versuches verendet, wurden sie direkt aus den Petrischalen genommen und in das entsprechende Gläschen mit Isopropanol überführt. Die konservierten Ameisen wurden nach ihrem Transport nach Deutschland bei -20 °C bis zur Aufarbeitung tiefgefroren. Das nach den 12 Tagen nicht verwertete Futter wurde ebenfalls in Isopropanol konserviert und später in Braunschweig aufgearbeitet und analysiert. Während des Versuchs aufgetretene Kotreste waren so gering, dass sie nicht für die Analysen gesammelt wurden. Die Aufarbeitung und Analyse auf die Insektizidrückstände erfolgte nach der in Kap. 3.3 erläuterten Methode.

3.5.3 Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung der ökotoxikologischen Tests erfolgte nach den in Kap. 3.3.7 beschriebenen Verfahren.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Analytische Methoden und Qualitätssicherung

Die Qualitätssicherung einer Methode umfasst alle Schritte von der Probenahme bis zur analytischen Messung. Durch das Konservieren der Organismenprobe in Isopropanol direkt nach der Probenahme, wurden enzymatische Prozesse gestoppt, ein chemischer Abbau konnte aber nicht ausgeschlossen werden. Um zu klären, inwieweit Abbauprozesse der untersuchten Wirkstoffe bei der Lagerung in Isopropanol stattfinden, wurden Versuche zur Lagerstabilität in Isopropanol durchgeführt.

4.1.1 Stabilität der untersuchten Wirkstoffe

Aufgrund der wenig entwickelten Infrastruktur in den westafrikanischen Ländern konnte eine durchgehenden Kühlkette von der Probenahme vor Ort bis zum Transport nach Deutschland nicht gewährleistet werden. Deshalb wurde die Lagerstabilität der untersuchten Wirkstoffe in Isopropanol bei verschiedenen Temperaturen über einen Zeitraum von 112 d im Laborversuch getestet. Die Organochlorverbindungen sowie die polareren Substanzen Acetamiprid, Flubendiamid, Imidacloprid und Spirotetramat waren über den gesamten Zeitraum bei allen Temperaturen stabil. Die Organophosphate Chlorpyrifos und Profenofos waren über den gesamten Zeitraum bei -20 °C, 5 °C und 20 °C stabil. Bei 40 °C blieben sie bis Tag 56 unverändert, am Tag 112 war eine Abnahme auf 75% zu verzeichnen. Eine Abnahme der Ausgangssubstanz bei höheren Temperaturen (20 °C und 40 °C) zeigten die Pyrethroide. Nach 112 d waren bei 20 °C und 40 °C nur noch ca. 50% der Ausgangssubstanz vorhanden. Stellvertretend für diese Substanzklasse ist das Stabilitätsverhalten von λ -Cyhalothrin in Abb. 4-1 aufgezeigt.

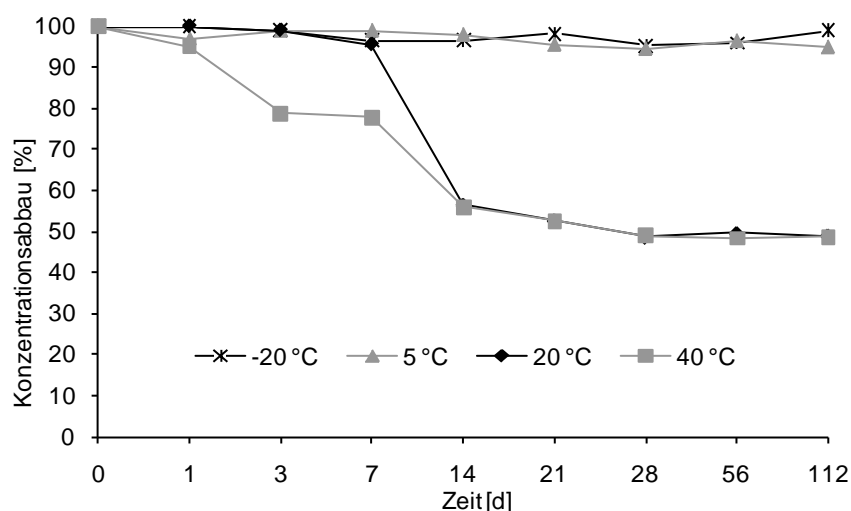


Abb. 4-1: Stabilität von λ -Cyhalothrin bei verschiedenen Temperaturen über 112 d.

Alle Pyrethroide sind chirale Substanzen mit zwei oder vier Enantiomerenpaaren und können somit als Isomere vorliegen. Als Hauptgrund für die Konzentrationsabnahme von λ -Cyhalothrin in der Testlösung konnte eine Isomerisierung, die mittels GC/MS Analyse und einer DB-5 Säule nachgewiesen wurde, festgestellt werden. Diese kann durch Licht, Temperatur oder Lösungsmittel hervorgerufen werden. Mit konventionellen stationären Phasen können nur die Diastereomere getrennt detektiert werden, Enantiomere können dagegen nur mit chiralen stationären Phasen getrennt werden.

LEICHT ET AL. (1996) zeigten, dass Cyfluthrin-Isomere bei Raumtemperatur und Dunkelheit in Hexan, Acetonitril und Dichlormethan stabil sind. Bei Lagerung in Methanol, aber sonst gleichen Bedingungen, wurde dagegen eine schnelle Isomerisierung bereits nach 48 h nachgewiesen. Zusätzlich entstanden Abbauprodukte durch Hydrolyse. QIN und GAN (2007) zeigten, dass die Isomerisierung nicht nur auf Ebene der Diastereomeren, sondern auch auf Enantiomeren-Ebene stattfindet. Für das untersuchte λ -Cyhalothrin sind die ursprünglich im Insektizidstandard vorhandenen und die während der Lagerung in Isopropanol gebildeten Enantiomerenpaare in Abb. 4-2 dargestellt.

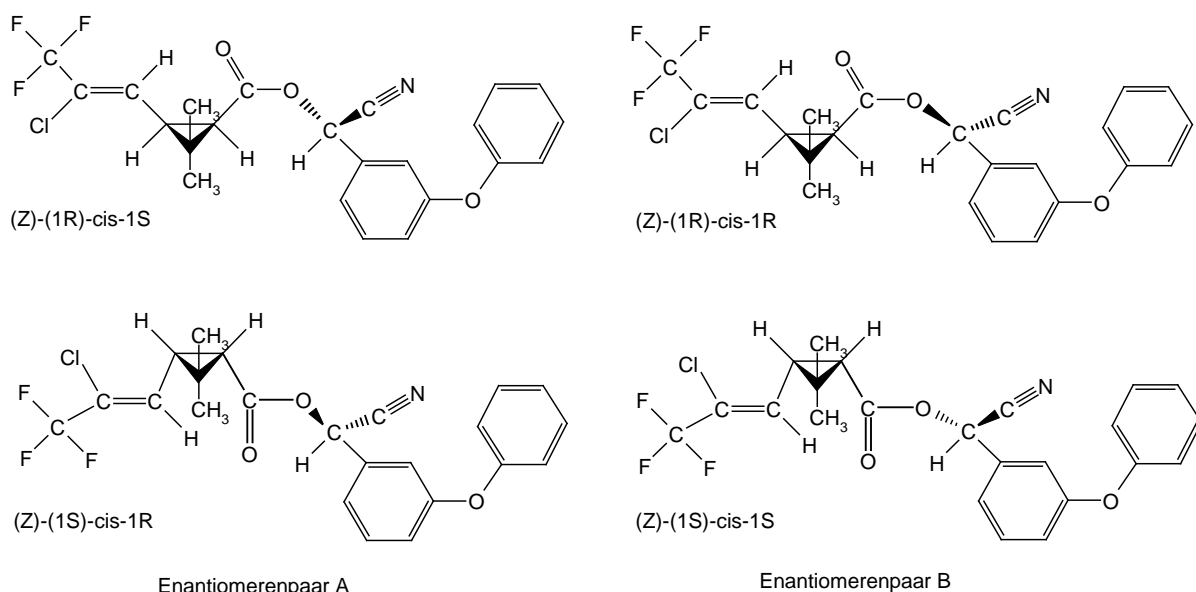


Abb. 4-2: Enantiomerenpaar (A) von λ -Cyhalothrin und während der Lagerung in Isopropanol entstehendes Enantiomerenpaar (B).

Die Proben wurden während des Lagerstabilitätstests im Dunkeln aufbewahrt, sodass die Isomerisierung auf die Temperatur und das protische Lösemittel Isopropanol zurückzuführen ist. Denn Untersuchungen von QIN und GAN (2007) zeigten, dass die Isomerisierung von Pyrethroiden nur in protischen Lösemitteln stattfindet. Nach einer bestimmten Zeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Isomeren ein. Bei aliphatischen Alkoholen als Lösungsmittel findet die Umlagerung am C-Atom des Alkoholrestes statt und nicht an den C-Atomen des

Cyclopropanringes (QIN und GAN 2007). Folglich entsteht aus (Z)-(1R)-cis-1S-Cyhalothrin (Z)-(1R)-cis-1R und aus (Z)-(1S)-cis-1R-Cyhalothrin (Z)-(1S)-cis-1S. Unter den hier gewählten Versuchsbedingungen stellte sich dieses Gleichgewicht für λ -Cyhalothrin bei 20 °C und 40 °C nach 14 Tagen ein.

Der Zeitraum, in dem die Organismenproben nicht gekühlt gelagert wurden, betrug im ungünstigsten Fall vier Wochen. Die Laboruntersuchung zur Stabilität der Insektizide in Isopropanol zeigt, dass die Organochloride, Organophosphate sowie Acetamiprid, Flubendiamid, Imidacloprid und Spirotetramat über den Zeitraum, in dem keine Kühlung gewährleistet werden konnte, stabil sind. Bei den Pyrethroiden können ab einer Temperatur von 20 °C Isomere auftreten, die Ausgangssubstanz ist dann aber immer noch zu mindestens 50% vorhanden.

4.1.2 Analytische Methoden

Die Aufarbeitung der Organismenproben erfolgte in zwei Schritten. Zunächst wurden die interessierenden Wirkstoffe zusammen mit Matrixbestandteilen aus dem homogenisierten tierischen Gewebe mit Lösungsmittel extrahiert und im zweiten Schritt schloss sich eine Aufreinigung (clean up) der Extrakte an (siehe Abb. 3-3). Zur Abtrennung der höhermolekularen Hauptkomponenten der tierischen Matrix (Fette, Kohlenhydrate, Eiweiße) von den Wirkstoffen wurde die Gelchromatographie erfolgreich eingesetzt. Die anschließende Säulenchromatographie mit Aluminiumoxid diente zur weiteren Abtrennung des Fettes (TELLING ET AL. 1977) sowie weiteren Matrixbestandteilen. Gleichzeitig wurde eine Fraktionierung der Analyten entsprechend ihrer Polarität durch unterschiedlich polare Elutionsmittel erreicht. Die Identifizierung und Quantifizierung konnte für den Großteil der Substanzen mit GC/ECD erfolgen. Zur Absicherung der Identifizierung wurden die GC/ECD Messungen mit zwei unterschiedlich polaren Säulen durchgeführt. Die thermolabilen bzw. nicht unzersetzt verdampfenden Substanzen (Acetamiprid, Flubendiamid, Imidacloprid, Spirotetramat) wurden mit HPLC/DAD bzw. LC/MS/MS analysiert. Beispielchromatogramme von GC/ECD-Analysen sind in den nachfolgenden Abbildungen (Abb. 4-3 und Abb. 4-4) dargestellt. Abb. 4-3 zeigt das Chromatogramm eines 50 pg/ μ L Standards mit den 25 untersuchten Substanzen und dem internen Standard HBB in einer Konzentration von 400 pg/ μ L. Die Chromatogramme in Abb. 4-4 stammen von aufgearbeiteten Realproben. Alle Chromatogramme haben eine störungsfreie Basislinie.

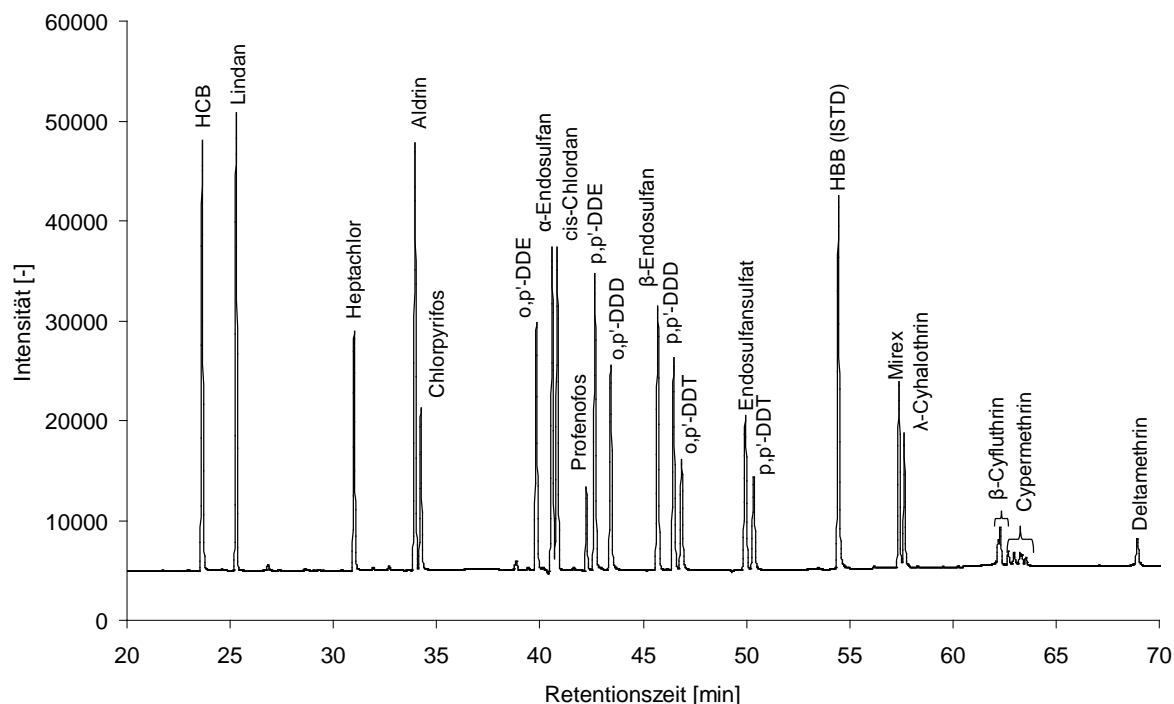


Abb. 4-3: GC/ECD-Analyse einer Standardmischung (50 pg/μL in Hexan) mit DB-5 Säule.

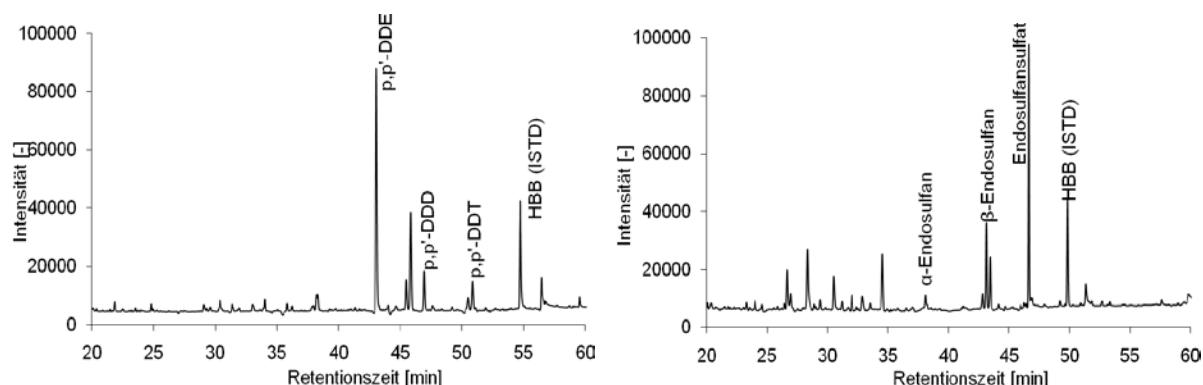


Abb. 4-4: GC/ECD-Analyse einer aufgearbeiteten Fledermausprobe (links) und einer aufgearbeiteten Termitenprobe (rechts) mit DB-5 Säule.

Im beispielhaft dargestellten GC/ECD-Chromatogramm einer Fledermausprobe wurde p,p'-DDT und seine korrespondierenden Metaboliten empfindlich detektiert. In der Termitenprobe wurde mittels GC/ECD Endosulfan und Endosulfansulfat nachgewiesen. Trotz der zwei Reinigungsschritte bleiben immer noch Restbestandteile der Matrix in den Proben. Der Einfluss der Matrix auf den Response des ECDs wurde daher untersucht. Dazu wurde je ein Mischstandard gleicher Konzentration in Matrix und in Hexan viermal mit GC/ECD analysiert und die erhaltenen Peakflächen miteinander verglichen. Der Quotient aus den Mittelwerten der Peakflächen von Matrix- und Hexanstandard lag für alle Substanzen zwischen 95 und 110%. Dies zeigt, dass die Matrix keinen entscheidenden Einfluss auf den ECD-Response hatte und somit auf den Einsatz von Matrixstandards verzichtet werden konnte.

Abbau von DDT während der chromatographischen Analyse

Bei der Analyse von p,p'-DDT und o,p'-DDT musste beachtet werden, dass beide Substanzen thermisch labil und damit nicht vollkommen unzersetzt verdampfbar sind. Die Zersetzung während des Verdampfungsprozesses von DDT in DDD und in geringen Mengen in DDE findet im heißen Inlet-System oder am Säulenanfang des Gaschromatographen statt (FOREMAN und GATES 1997). In vielen Methoden der U.S. EPA (U.S. Environmental Protection Agency) wird eine thermischen Zersetzung unter 20% als akzeptabel angegeben. Die DDT-Zersetzung errechnet sich dabei nach folgender Formel:

$$\text{p,p'-DDT - Zersetzung [\%]} = \frac{\text{Fläche p,p'-DDD} + \text{Fläche p,p'-DDE}}{\text{Fläche p,p'-DDT} + \text{Fläche p,p'-DDD} + \text{Fläche p,p'-DDE}} \cdot 100 \quad \text{Formel 4-1}$$

Die Zersetzung von DDT kann durch adäquate Einstellung am GC-Inlet-System weitgehend minimiert werden (FOREMAN und GATES 1997). Als Liner (Glasverdampferrohr) wurde, wie empfohlen, ein nach unten verjüngter Liner verwendet, da dieser den Kontakt der Analyten mit heißen Metallteilen des Inlet-Systems im Bereich des Säuleneingangs verhindert. Zudem wurde der Liner in regelmäßigen Abständen gewechselt. Weiterhin empfohlen wird die Druckstoßinjektionstechnik, die bei dem für diese Arbeit verwendeten GC-System nicht verfügbar war. Um die Zersetzung im verwendeten GC/ECD zu untersuchen, wurde eine Standardlösung mit p,p'-DDT bzw. o,p'-DDT zwanzigmal hintereinander injiziert. Die Zersetzung lag für p,p'-DDT bei 12,6% ± 0,5% und für o,p'-DDT bei 11,4% ± 0,7% und konnte somit akzeptiert werden. Um Fehler während der Routineanalytik auszuschließen, wurde der Zersetzungsgrad von DDT regelmäßig mit Standards kontrolliert.

Wiederholbarkeit der Methode

Die Präzision einer Methode zeigt sich in ihrer Wiederholbarkeit. Diese wurde mit Hilfe von Zusatzversuchen mit unterschiedlichen Matrices (vgl. Abschnitt 3.3.5) und verschiedenen Zusatzniveaus (zwischen 4,5 µg/kg und 90 µg/kg Frischgewicht) festgestellt. Der Fettgehalt in den verwendeten Matrices war unterschiedlich und spiegelt größenordnungsmäßig die Gehalte in den Realproben wieder. Es wurden jeweils vier Proben parallel aufgearbeitet und aus diesen die durchschnittlichen Wiederfindungsraten und die Standardabweichung errechnet. Die Wiederfindungsraten lagen im geforderten Bereich von 70-110% mit relativer Standardabweichung von ≤ 20%, sodass die Methode eine Bestimmung der Substanzen mit relativ geringem statistischem Fehler zulässt. Die Daten geben sowohl die Wiederholbarkeit der GC/ECD-Analytik als auch die der Extraktion wider. Ein Beispiel für die Ergebnisse eines Zusatzversuches ist in der nachstehenden Tabelle (Tab. 4-1) angegeben.

Tab. 4-1: Wiederholbarkeit der Methode (n=4) anhand der Ermittlung der Wiederfindungsrate (WFR) und der relativen Standardabweichung (σ) für das Zusatzniveau 20 $\mu\text{g/kg}$ FG.

Referenzsubstanz	WFR [pg/ μL]	σ [%]	Messinstrument
Acetamiprid*	97,4	2,4	HPLC/DAD
Aldrin	85,7	2,4	GC/ECD
cis-Chlordan	94,8	1,6	GC/ECD
Chlorpyrifos*	103	5,0	GC/ECD
β -Cyfluthrin*	96,9	5,0	GC/ECD
λ -Cyhalothrin*	87,2	9,3	GC/ECD
Cypermethrin*	99,7	3,5	GC/ECD
Deltamethrin	80,8	4,2	GC/ECD
o,p'-DDD	101	4,1	GC/ECD
p,p'-DDD	105	4,9	GC/ECD
o,p'-DDE	99,3	2,8	GC/ECD
p,p'-DDE	102	4,7	GC/ECD
o,p'-DDT	104	6,8	GC/ECD
p,p'-DDT	103	2,7	GC/ECD
α -Endosulfan*	103	4,1	GC/ECD
β -Endosulfan*	105	3,9	GC/ECD
Endosulfansulfat	103	1,6	GC/ECD
Flubendiamid*	87,3	6,9	HPLC/DAD
Heptachlor	102	6,0	GC/ECD
Hexachlorobenzene (HCB)	76,1	4,9	GC/ECD
Imidacloprid*	97,0	8,6	HPLC/DAD
Lindan (γ -HCH)	98,1	4,4	GC/ECD
Mirex	105	3,8	GC/ECD
Profenofos*	98,2	4,0	GC/ECD
Spirotetramat*	71,0	3,8	HPLC/DAD

Die mit * gekennzeichneten Substanzen werden im beninischen Baumwollanbau offiziell eingesetzt.

Für die meisten der untersuchten Verbindungen wurden Wiederfindungsraten zwischen 95% und 105% mit relativen Standardabweichungen unter 10% erzielt. Die Wiederfindungsrate von Spirotetramat ist mit 71,0% am niedrigsten. Weitere Versuche, bei denen die Schritte der Aufarbeitung einzeln getestet wurden, zeigten, dass die Verluste bei der säulen-chromatographischen Reinigung mit Aluminiumoxid auftreten. Die Verluste sind vermutlich auf Adsorption oder Zersetzung des Wirkstoffes zurückzuführen.

Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Nachweis- und Bestimmungsgrenze sind wichtige Kennzeichen für die Leistungsfähigkeit eines Verfahrens. Die Nachweisgrenze (NG) gibt die kleinste nachweisbare Konzentration an, die Bestimmungsgrenze (BG) die kleinste quantifizierbare Konzentration. Es gibt eine Reihe verschiedener Möglichkeiten, diese Grenzen zu ermitteln. In dieser Arbeit wurden sie nach der Kalibriergeradenmethode der DIN 32645 (2006) bestimmt. In den folgenden Tabellen (Tab. 4-2 und Tab. 4-3) sind die ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der mit GC/ECD bzw. LC/MS/MS analysierten Substanzen zusammengefasst. Da bei der Berechnung der NG bzw. BG das Frischgewicht (FG) bzw. der Fettgehalt in die Formel (vgl. Formel 3-1) mit eingeht, liegen die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen je nach Gewicht

bzw. Fettgehalt des Gewebes entsprechend höher oder niedriger. Die Angaben in Tab. 4-2 beziehen sich auf eine Probeneinwaage von 10 g Frischgewicht (FG) bzw. 0,2 g Fett.

Tab. 4-2: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der mit GC/ECD untersuchten Substanzen in pg/μL Analysenprobe und μg/kg FG oder Fett (bezogen auf eine Probeneinwaage von 10 g FG bzw. 0,2 g Fett).

Substanz	Nachweisgrenze			Bestimmungsgrenze		
	[pg/μL]	[μg/kg FG]	[μg/kg Fett]	[pg/μL]	[μg/kg FG]	[μg/kg Fett]
HCB	1,25	0,311	15,9	4,02	0,997	51,0
Lindan	0,780	0,193	9,90	2,58	0,639	32,7
Heptachlor	1,31	0,324	16,6	4,18	1,04	53,1
Aldrin	1,51	0,374	19,1	4,77	1,18	60,5
Chlorpyrifos	0,938	0,233	11,9	3,07	0,761	38,9
o,p-DDE	1,45	0,359	18,4	4,60	1,14	58,4
α-Endosulfan	1,40	0,346	17,7	4,45	1,10	56,4
cis-Chlordan	1,43	0,354	18,1	4,54	1,13	57,6
Profenofos	0,814	0,202	10,3	2,68	0,665	34,1
p,p'-DDE	1,03	0,255	13,0	3,34	0,829	42,4
o,p-DDD	0,935	0,232	11,9	3,06	0,758	38,8
β-Endosulfan	0,908	0,225	11,5	2,98	0,738	37,7
p,p'-DDD	1,30	0,323	16,5	4,17	1,04	52,9
o,p-DDT	0,944	0,234	12,0	3,09	0,765	39,2
Endosulfansulfat	1,24	0,307	15,7	3,98	0,986	50,4
p,p'-DDT	1,03	0,256	13,1	3,36	0,832	42,6
Mirex	1,10	0,272	13,9	5,72	1,42	72,6
λ-Cyhalothrin	1,07	0,265	13,6	5,58	1,38	70,8
β-Cyfluthrin	2,26	0,559	28,6	6,90	1,71	87,5
Cypermethrin	3,33	0,825	42,2	9,59	2,38	121
Deltamethrin	1,60	0,396	20,3	5,07	1,26	64,3

Tab. 4-3: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der mit LC/MS/MS untersuchten Substanzen in pg/μL Analysenprobe und μg/kg FG oder Fett (bezogen auf eine Probeneinwaage von 10 g FG bzw. 0,2 g Fett).

Substanz	Nachweisgrenze			Bestimmungsgrenze		
	[pg/μL]	[μg/kg FG]	[μg/kg Fett]	[pg/μL]	[μg/kg FG]	[μg/kg Fett]
Acetamidrid	2,19	0,336	8,49	6,69	1,03	26,0
Flubendiamid	3,60	0,554	13,9	10,3	1,58	39,8
Imidacloprid	3,70	0,568	14,3	10,5	1,61	40,6
Spirotetramat	3,12	0,480	12,1	9,09	1,40	35,3

Für die mit GC/ECD analysierten Substanzen liegen die Bestimmungsgrenzen zwischen 2,58 pg/μL und 9,59 pg/μL. Mit LC/MS/MS wurden für die untersuchten Substanzen Bestimmungsgrenzen im Bereich von 6,69-10,5 pg/μL erreicht. Damit können mit der beschriebenen Methode in Organismen Insektizidkonzentrationen ab etwa 1 μg/kg Frischgewicht sicher bestimmt werden.

4.2 Capacity Building

Ein wichtiger Aspekt im Rahmen des BIOTA-Projektes war das Capacity Building. Dieser Begriff steht in der internationalen Zusammenarbeit für Weiterbildung, Personal- und Organisationsentwicklung. Ziel des Capacity Building ist es, zukunftsfähige Entwicklungs-

strategien zu planen und umzusetzen sowie die Fähigkeit der Partner vor Ort zu stärken. Das BIOTA West Africa Projekt war eine Kooperation zwischen der Elfenbeinküste, Burkina Faso und Benin. In die verschiedenen Teilprojekte wurden die afrikanischen Kooperationspartner aktiv eingebunden. Das Teilprojekt „Pestizidanwendungen und Rückstände unter dem Einfluss veränderter Ressourcennutzung“ war eine Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Y. Bonzi-Coulibaly der Universität Ouagadougou, Burkina Faso. Prof. Bonzi-Coulibaly leitet dort das Institut für Organische Chemie (Laboratoire de Chimie Organique: Structure et réactivité). Ihre Arbeitsgruppe war für die Probenahme, Aufarbeitung und Rückstandsanalyse von Boden und Wasser zuständig und ab November 2008 auch für die Probenahme von Termiten und Ameisen. Die Aufarbeitung der Boden- und Wasserproben war ursprünglich direkt am Institut in Ouagadougou und in Zusammenarbeit mit einem staatlichen Labor geplant. Das staatliche Labor L'ONEA (Office National de l'Eau et de l'Assainissement) war mit einem GC/ECD (HP 5890 Series II mit HP ChemStation Software) ausgestattet und analysierte einen Teil der aufgearbeiteten Boden- und Wasserproben. Die Wasserproben wurden von dem Labor selbst entsprechend der Hausmethode aufgearbeitet (vgl. 3.4.1). Die Methode der Aufarbeitung und Analyse von Bodenproben (vgl. 3.4.2) wurde von den afrikanischen Kooperationspartnern am IÖNC in Braunschweig erlernt. Dabei wurden während der Projektlaufzeit mehrere Personen eingearbeitet, da aus verschiedenen Gründen die zuständigen Personen wechselten und sich die infrastrukturellen Voraussetzungen in Ouagadougou änderten. Der Doktorand H. Tapsoba absolvierte ab Februar 2008 ein dreimonatiges Training am IÖNC. Er entwickelte unter Anleitung die Methode zur Aufarbeitung der Bodenproben, das Ansetzen von Kalibrierstandards, die Validierung der Methode in Zusatzversuchen sowie das Auswerten von GC/ECD-Chromatogrammen. Die Methode zur Aufarbeitung der Bodenproben wurde so konzipiert, dass sie unter den Bedingungen vor Ort (Universität Ouagadougou) angewendet werden kann. Die Methode wurde in einer SOP (Standard Operating Procedure) detailliert beschrieben, damit weitere Mitarbeiter der AG Bonzi-Coulibaly in der Lage sind, die Methode zu erlernen und anzuwenden. Ab August 2008 mussten die Projektarbeiten vom Post Doc Samuel Paré (Analytik) und dem Masterstudenten Boukaré Kaboré (Probenahme) fortgesetzt werden. Dazu wurde S. Paré am IÖNC im Februar und März 2009 in die Aufarbeitung und GC/ECD-Analyse von Bodenproben eingearbeitet. Er arbeitete die ersten Bodenproben aus dem Jahr 2009 auf. Die geplante Aufarbeitung der restlichen Bodenproben in Ouagadougou konnte anschließend jedoch nicht mehr durchgeführt werden, da die Infrastruktur im Labor L'ONEA nicht mehr zur Verfügung stand. Daher wurden während eines dritten Aufenthalts durch die afrikanischen Kooperationspartner am IÖNC von Februar bis April 2010 die für die Insektizidanalyse von Boden erforderlichen Kenntnisse und

Fähigkeiten auch an B. Kaboré weitergegeben. Bei der Vermittlung der grundlegend erforderlichen Kenntnisse und Fähigkeiten an B. Kaboré wirkte im ersten Monat S. Paré mit. S. Paré erarbeitete im gleichen Zeitraum unter Anleitung durch das IÖNC die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die Bodenproben und erweiterte damit sein Wissen in der Rückstandsanalyse von Insektiziden um einen weiteren Aspekt. B. Kaboré analysierte nach der Einarbeitung die restlichen Bodenproben. Das intensive mehrwöchige Training von S. Paré und B. Kaboré in der analytischen Methodenentwicklung und Qualitätssicherung am IÖNC gestattet ihnen nun das selbstständige Arbeiten auf diesem Gebiet im Labor der Universität in Ouagadougou. Die während ihres Aufenthalts in Deutschland erarbeiteten SOPs ermöglichen eine schnelle und gründliche Einarbeitung weiterer Mitarbeiter der AG Bonzi-Coulibaly. Durch die erworbenen Kenntnisse über Probenahmen und Rückstandsanalysen wurden die Voraussetzungen für das Monitoring von Insektiziden, die in Burkina Faso und Benin eingesetzt werden, geschaffen.

4.3 Insektizideinsatz im Projektgebiet und den Probenahmeflächen

Während der Anbausaison (Juli-September) der Baumwolle in der Pendjari-Region erhalten die Bauern Baumwollsaamen, Düngemittel und Insektizide auf Kreditbasis (vgl. Abschnitt 2.1.4). Die Aussaat der Samen erfolgt mit dem Beginn der Regenzeit im Juni/Juli. Zum Dünge- und Spritzmitteleinsatz geben der Dachverband der Bauern (Association Interprofessionnelle du Coton, AIC) und das Landwirtschaftsministerium (MAEP) Pläne mit Empfehlungen an die Bauern heraus. Darin wird das Ausbringen von Herbiziden direkt nach der Aussaat empfohlen. Die meisten Bauern in der Pendjari-Region wenden jedoch keine Herbizide an (PALMANTIER 2009). Die erste Düngung soll 1-15 Tage nach der Aussaat durchgeführt werden. Der verabreichte Dünger enthält N (14%), P (23%), K (14%), S (5%) und B (1%). Nach etwa 40 Tagen wird eine zweite Düngung mit Harnstoff empfohlen. Die erste Applikation von Insektiziden ist 45 Tage nach der Aussaat vorgesehen, gefolgt von fünf weiteren Spritzungen in 14-tägigem Abstand. Insgesamt werden drei verschiedene Insektizidformulierungen eingesetzt, wobei jede Formulierung zweimal appliziert werden soll (vgl. Tab. 4-4). Die handelsübliche Insektizidformulierung wird mit Wasser verdünnt und mittels Handsprühgeräten appliziert (AIC/MAEP 2009).

Tab. 4-4: In Nordbenin im Baumwollanbau eingesetzte Insektizide in den Jahren 2008/09 und 2009/10 (CRA-CF/INRAB/MAEP 2008, AIC/MAEP 2009).

Applikation	Formulierung	Aufwandmenge	Wirkstoffe
1. und 2.	Cotofan 350 EC	2 L AS/ha	350 g/L Endosulfan
	Thionex 350 EC	2 L AS/ha	350 g/L Endosulfan
	Tihan 175 O-Teq	0,2 L AS/ha	75 g/L Spirotetramat und 100 g/L Flubendiamid
3. und 4.	Cotalm P 218 EC	1 L AS/ha	18 g/L λ -Cyhalothrin und 200 g/L Profenofos
	Lamdacal P 215 EC	1 L AS/ha	15 g/L λ -Cyhalothrin und 200 g/L Profenofos
	Nurelle® D36/200	1 L AS/ha	36 g/L Cypermethrin und 200 g/L Chlorpyrifos
5. und 6.	Capt 88 EC	0,5 L AS/ha	72 g/L Cypermethrin und 16 g/L Acetamiprid
	Conquest C 88 EC	0,5 L AS/ha	72 g/L Cypermethrin und 16 g/L Acetamiprid
	Thunder 145 O-Teq	0,2 L AS/ha	100 g/L Imidacloprid und 45 g/L β -Cyfluthrin

Die erste Insektizidapplikation richtet sich nach dem Aussaattermin, der von den Bauern selbst bestimmt wird. Dadurch ergibt sich eine relativ große Zeitspanne für das Ausbringen der Insektizide auf den verschiedenen Feldern. Im Rahmen des BIOTA-Projektes wurden die Bauern von der Sozioökonomin A. Palmantier in Batia (Benin) nach den Terminen der Insektizidapplikationen im Jahr 2008 befragt. Die ermittelten Daten sind in Abb. 4-5 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Ausbringung der Insektizide zu sehr unterschiedlichen Zeiten erfolgte. Einige Bauern applizierten die erste Insektizidformulierung bereits Anfang Juni, andere erst Anfang September. Dementsprechend folgten die weiteren Insektizidapplikationen mit etwa 14-tägigem Abstand.

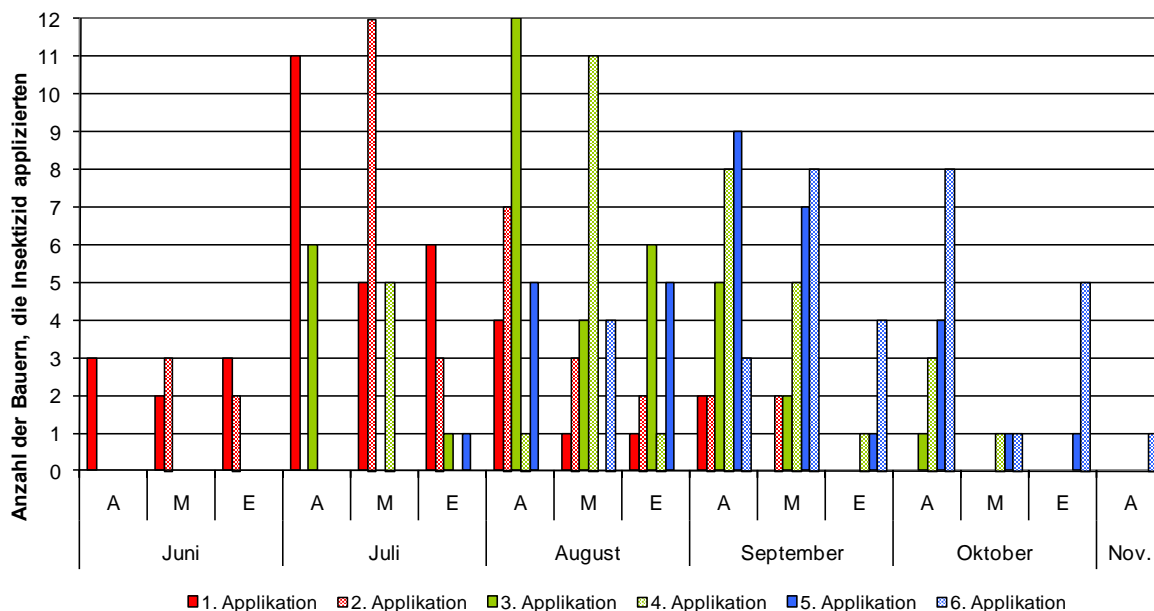


Abb. 4-5: Applikationstermine der verschiedenen Insektizidformulierungen von Bauern in Batia im Jahr 2008 (A = Anfang, M = Mitte, E = Ende des jeweiligen Monats) nach Daten von PALMANTIER 2009.

Von der Regierung Benins wurde 2008 beschlossen, Endosulfan nach dem Verbrauch der noch im Land gelagerten Restbestände zu verbieten. Zurückzuführen ist das Verbot des für die ersten beiden Applikationstermine verwendeten Organochlorinsektizids Endosulfan mit

seinen negativen Auswirkungen auf Mensch und Tier (VODOUHE ET AL. 2008). Nach dem Verbrauch der Restbestände an Endosulfan sollte es durch die von Bayer CropScience auf den Markt gebrachte Insektizidformulierung Tihan 175 ersetzt werden. Diese enthält als Wirkstoffe Flubendiamid und Spirotetramat, die als weniger toxisch und leichter abbaubar eingestuft werden (vgl. Tab. 2-4). In der Baumwollsaison 2008 wurden die ersten Bauern mit Tihan beliefert, um das Pflanzenschutzmittel in der praktischen Anwendung und dessen Akzeptanz bei den Bauern zu testen. Insgesamt wurden 15.000 Liter Tihan (ausreichend für eine Fläche von 37.500 ha) eingesetzt. Von den meisten Bauern wurde das neue Pflanzenschutzmittel positiv bewertet (AIC 2008). Im Rahmen des BIOTA-Projektes wurden von der Sozioökonomin A. Palmantier Bauern in zwei Dörfern (Satiandiga und Batia) der Pendjari-Region unter anderem zum Einsatz von Tihan und Cotofan während des Baumwollanbaus befragt. Die Umfrage ergab, dass in Satiandiga 6 von 47 Bauern (knapp 13%) in der Anbausaison 2008 Tihan verwendeten. In Batia verwendeten 13 von 38 befragten Bauern (ca. 34%) die neue Insektizidformulierung. Die übrigen setzten Cotofan ein (PALMANTIER 2009).

Über die Aussaattermine und den Insektizideinsatz auf den Baumwollfeldern waren im Vorfeld keine genauen Informationen von den Bauern zu erhalten. Die Festlegung konkreter Untersuchungsflächen und Probenahmetermine war daher schwierig. Im Jahr 2008 wurden die Bauern, auf deren Feldern Proben genommen wurden, während der laufenden Saison von unseren afrikanischen Kooperationspartnern zu ihrem Insektizideinsatz befragt. Aufgrund von Kommunikationsschwierigkeiten stehen nur begrenzte Informationen zur Verfügung, die in Tab. 4-5 zusammengefasst sind. Es liegen keine Informationen vor, ob noch Cotofan bzw. schon die neue Insektizidformulierung Tihan eingesetzt wurde.

Tab. 4-5: Insektizideinsatz auf beprobten Feldern der Landwirtschaftszone im Jahr 2008.

Probenahmeort	Anbau von	Insektizideinsatz
Tayacou 1	Baumwolle	2 x Tihan oder Cotofan, 2 x Nurelle
Tayacou 2	Baumwolle	2 x Tihan oder Cotofan
Tayacou 3	Baumwolle	keine Informationen
Materi 1	Sorghum	kein Insektizideinsatz
Materi 2	Baumwolle	2 x Tihan oder Cotofan, 2 x Nurelle, 2 x Thunder
Batia 1	Bio-Baumwolle	kein Insektizideinsatz
Dassari	Bio-Baumwolle	kein Insektizideinsatz

Im Jahr 2009 wurden beninische Assistenten eingesetzt, um detailliertere Informationen von den Bauern zum Insektizideinsatz auf den beprobten Feldern zu erhalten. Die Befragung ergab, dass auf allen Baumwollfeldern Cotofan eingesetzt wurde, gefolgt von der Formulierung Nurelle. Darüber, ob und wann eine dritte Insektizidformulierung eingesetzt wurde, konnten keine Informationen erhalten werden, da die Assistenten die Befragungen

aus Zeitmangel nicht bis zum Ende der Baumwollsaison durchführen konnten. Die neue Formulierung Tihan wurde auf keinem der beprobten Baumwollfelder appliziert. Die Ausbringungstermine in Bezug zur Probenahme der Nicht-Zielorganismen im Jahr 2009 sind für die beiden in der Landwirtschaftszone gelegenen Dörfer Dassari und Satiandiga in Abb. 4-6 zusammengefasst.

Dassari

Juli 2009						
Mo	Di	Mi	Do	Fr	Sa	So
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30	31		

August 2009						
Mo	Di	Mi	Do	Fr	Sa	So
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30
31						

September 2009						
Mo	Di	Mi	Do	Fr	Sa	So
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30				

Oktober 2009						
Mo	Di	Mi	Do	Fr	Sa	So
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30	31	

November 2009						
Mo	Di	Mi	Do	Fr	Sa	So
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30						

 Fledermäuse Termiten Cotofan
 Frösche/Kröten Ameisen Nurelle

Satiandiga

Juli 2009						
Mo	Di	Mi	Do	Fr	Sa	So
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30	31		

August 2009						
Mo	Di	Mi	Do	Fr	Sa	So
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30
31						

September 2009						
Mo	Di	Mi	Do	Fr	Sa	So
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30				

Oktober 2009						
Mo	Di	Mi	Do	Fr	Sa	So
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30	31	

November 2009						
Mo	Di	Mi	Do	Fr	Sa	So
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30						

Abb. 4-6: Einsatz von Insektiziden und Datum der Probenahme von Nicht-Zielorganismen auf den beprobten Baumwollfeldern der Landwirtschaftszone 2009.

In Dassari erfolgte die erste Cotofan-Applikation im September und kurz danach wurden Fledermäusen, Fröschen/Kröten, Ameisen und Termiten gesammelt. In Satiandiga wurde Cotofan bereits im August appliziert und die Probenahmen erfolgten drei Wochen nach der zweiten Applikation. Im November wurde eine weitere Probenahme durchgeführt. Zu diesem Zeitpunkt waren die Applikationen beendet und die Baumwolle wurde kurz darauf geerntet.

Die Ausbringungstermine der Insektizide und der Zeitpunkt der Probenahmen der Organismen in der Jagdzone ist in Abb. 4-7 dargestellt. Auf beiden Baumwollfeldern erfolgten die Probenahmen der Organismen nach der zweiten Applikation von Cotofan und im November nach Ausbringung aller Insektizide.

Batia 2

Juli 2009						
Mo	Di	Mi	Do	Fr	Sa	So
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30	31		

August 2009						
Mo	Di	Mi	Do	Fr	Sa	So
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30
31						

September 2009						
Mo	Di	Mi	Do	Fr	Sa	So
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30				

Oktober 2009						
Mo	Di	Mi	Do	Fr	Sa	So
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30	31	

November 2009						
Mo	Di	Mi	Do	Fr	Sa	So
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30						

Batia 3

Juli 2009						
Mo	Di	Mi	Do	Fr	Sa	So
		1	2	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26
27	28	29	30	31		

August 2009						
Mo	Di	Mi	Do	Fr	Sa	So
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21	22	23
24	25	26	27	28	29	30
31						

September 2009						
Mo	Di	Mi	Do	Fr	Sa	So
	1	2	3	4	5	6
7	8	9	10	11	12	13
14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27
28	29	30				

Oktober 2009						
Mo	Di	Mi	Do	Fr	Sa	So
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30	31	

November 2009						
Mo	Di	Mi	Do	Fr	Sa	So
						1
2	3	4	5	6	7	8
9	10	11	12	13	14	15
16	17	18	19	20	21	22
23	24	25	26	27	28	29
30						

	Fledermäuse		Termiten		Cotofan
	Frösche/Kröten		Ameisen		Nurelle

Abb. 4-7: Einsatz von Insektiziden und Datum der Probenahme von Nicht-Zielorganismen auf den beprobten Baumwollfeldern der Jagdzone 2009.

4.4 Insektizidrückstände in Nicht-Zielorganismen

4.4.1 Fledermäuse

Charakterisierung der gesammelten Fledermäuse aus den Jahren 2008/09

Für diese Arbeit wurde hauptsächlich die Spezies *Chaerephon pumilus* gesammelt. Im Jahr 2008 gehörten 32 von 46 gesammelten Fledermäusen zu dieser Art. Die anderen Arten umfassten *Mops spp.*, *Nycteris spp.* und *Pipistrellus spp.* Im Jahr 2009 waren von 68 gesammelten Fledermäusen 65 *Chaerephon pumila*. Die drei weiteren gehörten zur Familie der Nycteridae (*N. macrotis*) und Vespertilionidae (*N. guineensis*, *N. somalicus*).

Von den 2008 gesammelten 46 Fledermäusen waren 20 Männchen und 26 Weibchen. Es bestanden keine signifikanten Unterschiede ($p = 0,392$) im Gewicht von Männchen ($\bar{x} = 5,99$ g; $\sigma = 3,66$) und Weibchen ($\bar{x} = 5,04$ g; $\sigma = 2,77$). Der Fettgehalt lag zwischen 3,17 und 37,6%.

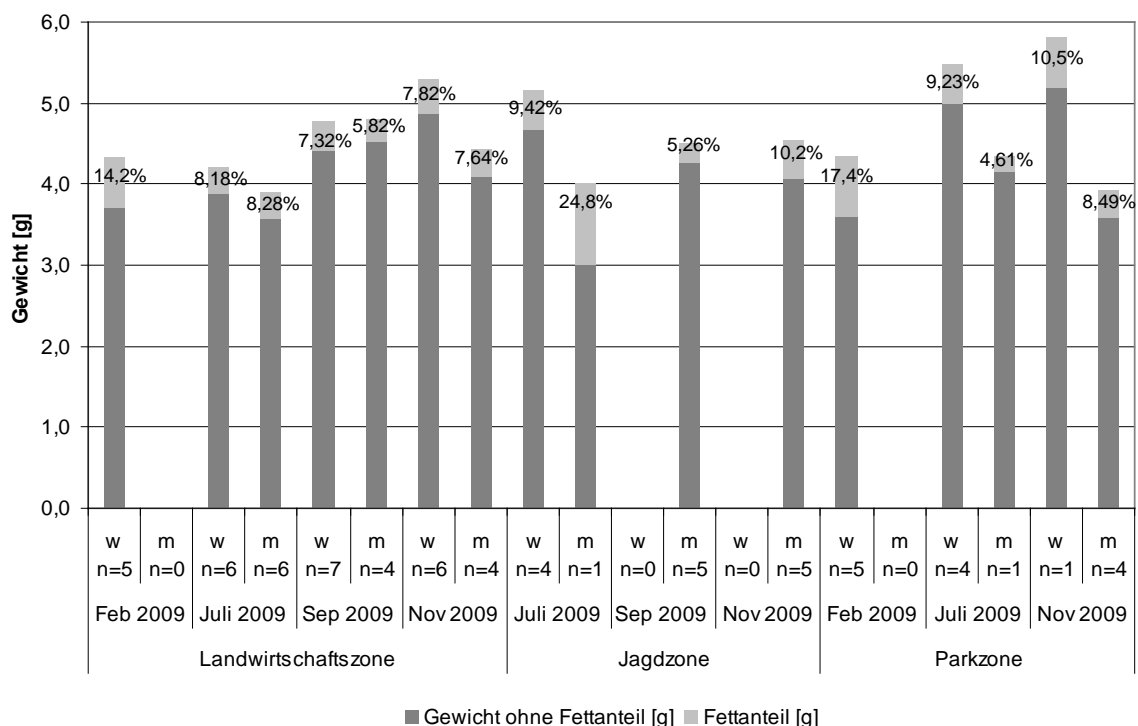


Abb. 4-8: Gewicht und Fettgehalt der 2009 beprobten Fledermäuse. Die Prozentzahl gibt den Fettgehalt an. n: Probenanzahl; w: weiblich; m: männlich.

Im Jahr 2009 wurden insgesamt 68 Fledermäuse (26 männlich; 42 weiblich) gesammelt. Gewicht und Fettgehalt für die 2009 beprobten Fledermäuse ist in Abb. 4-8 dargestellt. Auch für die Proben aus dem Jahr 2009 bestand kein signifikanter Unterschied ($p = 0,445$) im Gewicht von Männchen ($\bar{x} = 4,39$ g; $\sigma = 0,71$) und Weibchen ($\bar{x} = 4,71$ g; $\sigma = 1,06$). Die

Fledermäuse hatten einen Fettgehalt zwischen 2,85 und 26,9%. Die Unterschiede in den Fettgehalten sind auf die verschiedenen Probenahmetermine zurückzuführen. In der Regenzeit (Juli-Oktober) ist das Nahrungsangebot sehr groß und die Fledermäuse nehmen stark zu. In der Trockenzeit dagegen werden die angelegten Fettreserven wieder aufgebraucht. Die Gewichte der Fledermäuse in den Landwirtschafts-, Jagd- und Parkzone unterschieden sich weder 2008 ($p = 0,230$) noch 2009 ($p = 0,940$) signifikant voneinander

Insektizidrückstände in Fledermäusen 2008

Im Jahr 2008 wurden 46 Fledermäuse in der Landwirtschafts-, Jagd- und Parkzone der Pendjari-Region gesammelt und auf Insektizidrückstände analysiert. Die ermittelten Gehalte sind in Abb. 4-9 zusammenfassend dargestellt. Von den analysierten Insektiziden wurden α - und β -Endosulfan und dessen Metabolit Endosulfansulfat sowie p,p'-DDT und seine korrespondierenden Metaboliten DDE und DDD detektiert. Endosulfan wurde, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, im Baumwollanbau in den ersten beiden der insgesamt sechs Insektizidapplikationen pro Saison verwendet (vgl. Tab. 4-4). Die Detektion von DDT in den Fledermäusen war unerwartet, da es offiziell in Benin nicht zugelassen ist (STOCKHOLM CONVENTION ON PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPs) 2010). In den Fledermäusen wurde DDT jedoch durchschnittlich in höheren Konzentrationen als Endosulfan detektiert.

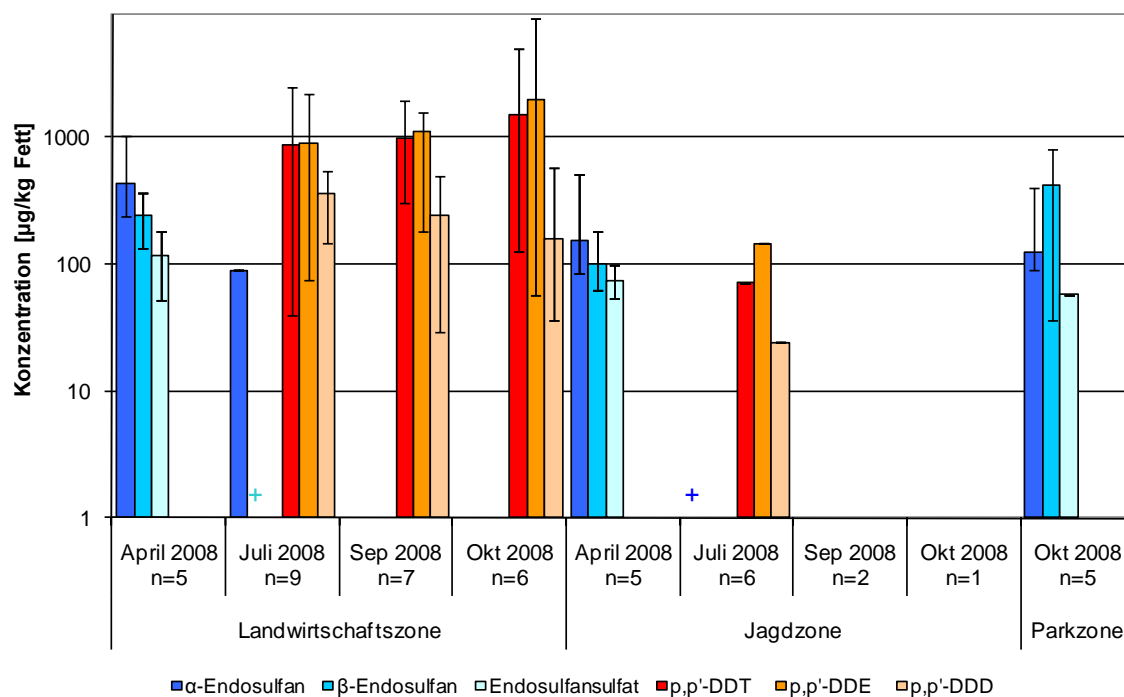


Abb. 4-9: Insektizidkonzentrationen in $\mu\text{g/kg}$ Fett in Fledermäusen aus den drei Zonen der Pendjari-Region im Jahr 2008. Farbige Säulen: gemittelte Konzentrationen; schwarze Linien: Spannweite; n: Probenanzahl; +: Detektion unter Bestimmungsgrenze.

Endosulfanrückstände in Fledermäusen 2008

Endosulfan wurde in 16 der insgesamt 46 untersuchten Fledermausproben aus dem Jahr 2008 nachgewiesen. In Abb. 4-10 sind die detektierten Konzentrationen für α - und β -Endosulfan sowie Endosulfansulfat dargestellt. Alle drei Substanzen wurden in Fledermäusen der Landwirtschafts-, Jagd- und Parkzone nachgewiesen. Es bestehen keine signifikanten Unterschiede in der Gesamtendosulfankonzentration zwischen den drei verschiedenen Zonen ($p = 0,258$). In der Abbildung erkennbar sind Geschlecht (männlich/weiblich) und Spezies der Fledermäuse. Auch zwischen den Geschlechtern sind keine signifikanten Unterschiede in den Endosulfankonzentrationen erkennbar ($p = 0,131$). Da überwiegend nur *Chaerephon pumilus* gesammelt wurde, sind nicht genug Daten vorhanden, um Unterschiede in der Endosulfanbelastung zwischen den verschiedenen Spezies feststellen zu können.

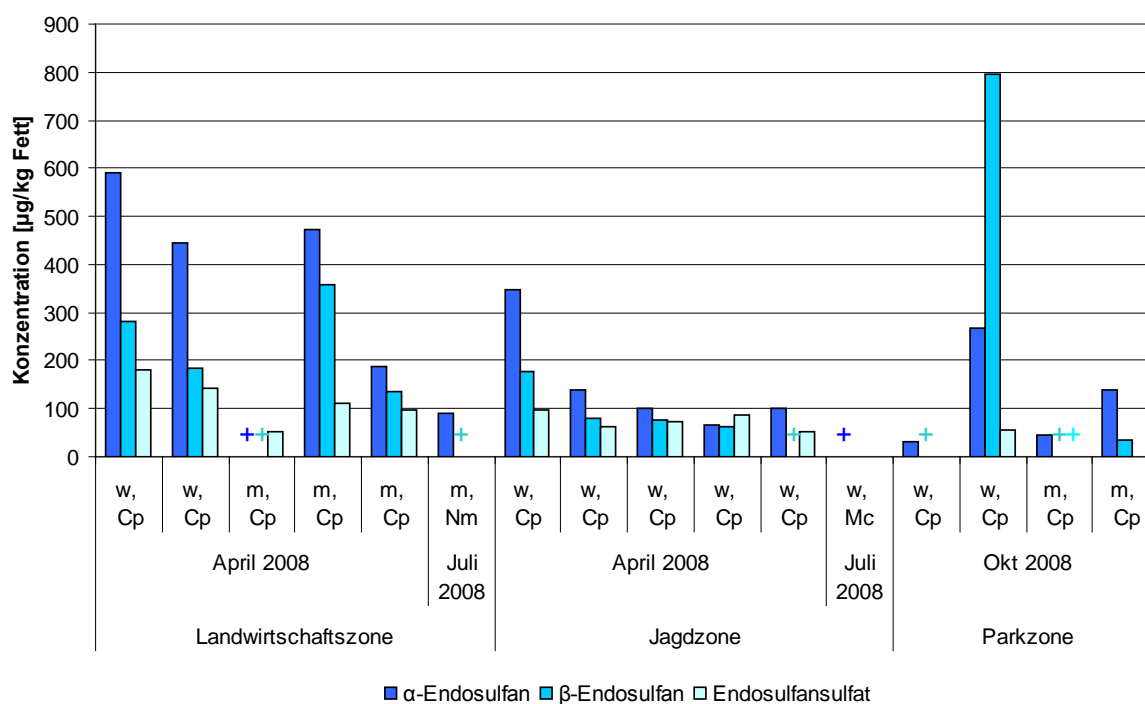


Abb. 4-10: Endosulfankonzentrationen in µg/kg Fett in Fledermäusen aus den drei Zonen der Pendjari-Region im Jahr 2008. w: weiblich; m: männlich; Cp: *Chaerephon pumila*; Mc: *Mops condylurus*; Nm: *Nycteris macrotis*; +: Detektion unter Bestimmungsgrenze.

Alle im April 2008 gesammelten Fledermäuse aus der Landwirtschafts- und Jagdzone waren mit Endosulfan belastet. Zu diesem Zeitpunkt (Ende der Trockenzeit) erfolgte noch keine Applikation von Insektiziden auf den Feldern. Die Kontaminationen sind daher höchstwahrscheinlich auf die Insektizidanwendungen der Baumwollsaison 2007 zurückzuführen, die etwa 8 Monate zurückliegen. Im Juli 2008 wurde dagegen nur in einer von neun gesammelten Fledermäusen aus der Landwirtschaftszone noch Endosulfan

detektiert und im September und Oktober wurden keine Endosulfanrückstände mehr nachgewiesen. In den neun untersuchten Fledermäusen aus der Jagdzone von Juli, September und Oktober wurden ebenfalls keine Endosulfanrückstände nachgewiesen. Ein möglicher Grund ist der zunehmende Ersatz von Cotofan durch die neue Insektizidformulierung Tihan. Unerwartet war der Nachweis von Endosulfan in den fünf im Oktober 2008 in der Parkzone gesammelten Fledermausproben. Die Fledermäuse wurden in einem Hotel ganz im Norden des Parks an der Grenze zu Burkina Faso gesammelt. Die wahrscheinlichste Ursache für die Belastung der Fledermäuse aus der Parkzone sind die relativ großen Jagdgebiete von *Chaerephon pumila*. Sie können in einer Nacht bis zu 50 km zurücklegen (ALTRINGHAM 1996) und dabei auch weiter entfernte Baumwollfelder (in Burkina Faso oder der Jagdzone) erreichen. Ein weiterer Grund könnte kontaminierte Beute (Insekten) sein, die sich zuvor in belasteten Gebieten aufgehalten hat. Die von Fledermäusen als Nahrung genutzte Mottenart *Helicoverpa armigera* kann in 24 h bis zu 64 km zurücklegen (LIANG 2007).

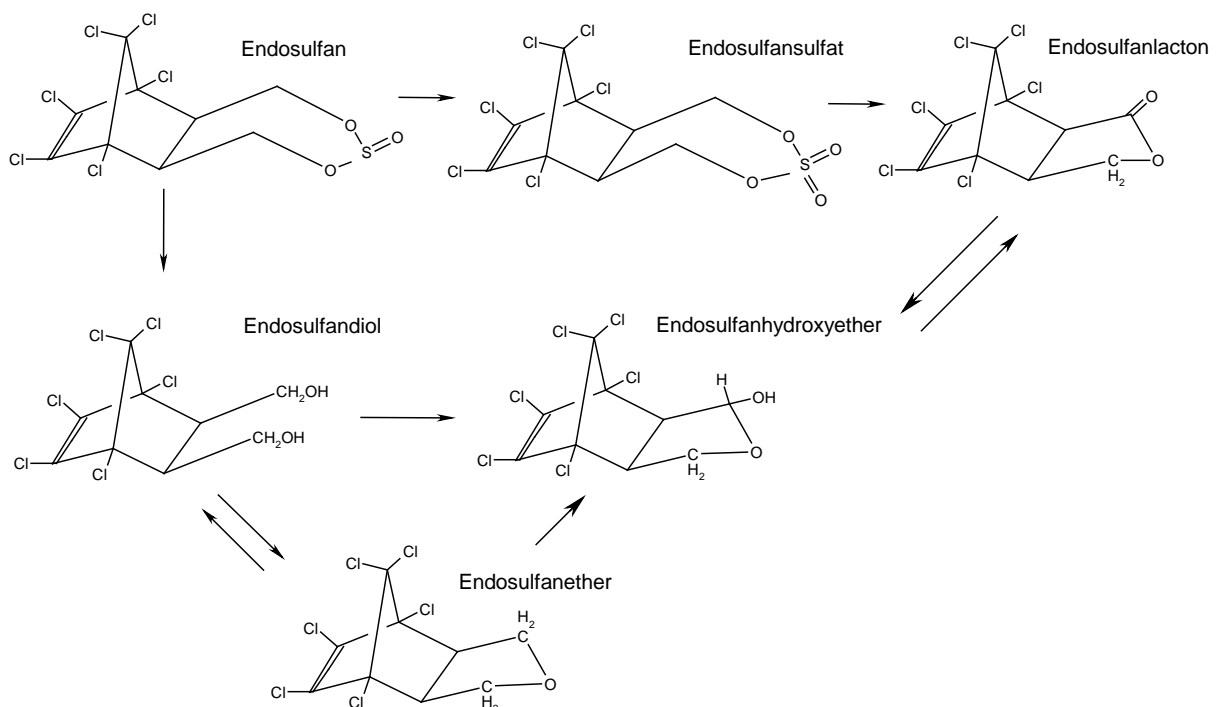


Abb. 4-11: Metabolismus von Endosulfan (ATSDR 2000).

Die im Baumwollanbau verwendete Cotofan-Formulierung besteht aus einem technischen Gemisch von α - und β -Endosulfan im Verhältnis 7:3. Zwar ist in 13 der 16 mit Endosulfan kontaminierten Proben die Konzentration von α -Endosulfan am höchsten, aber β -Endosulfan hat sich relativ dazu in den Proben angereichert. Hauptmetabolit beider Isomere ist

Endosulfansulfat. Studien haben gezeigt, dass Endosulfansulfat der Metabolit ist, der im Organismus (Leber und Niere) akkumuliert. β -Endosulfan ist gegenüber einer Oxidation zu Endosulfansulfat stabiler als α -Endosulfan und daher persistenter (SUTHERLAND ET AL. 2004). Dies erklärt die Anreicherung des β -Endosulfans gegenüber dem α -Endosulfan in den untersuchten Fledermäusen im Vergleich zum Verhältnis im Cotofan. Studien zur akuten Letalität von Endosulfan bei Ratten und Mäusen haben gezeigt, dass α -Endosulfan etwa dreimal toxischer als β -Endosulfan und die Toxizität von Endosulfansulfat mit der von α -Endosulfan vergleichbar sind (DOROUGH ET AL. 1978). Beide Isomere bilden neben dem Hauptmetaboliten Endosulfansulfat weitere Metaboliten wie Endosulfandiol und Endosulfanlacton (Abb. 4-11). Diese konnten in Faeces und Urin nachgewiesen werden, aber nicht im Gewebe von untersuchten Säugetieren (GOEBEL ET AL. 1982). Sie wurden daher auch im Rahmen dieser Arbeit nicht in die Analysen mit einbezogen.

Die Konzentrationen von Endosulfan und Endosulfansulfat in den Fledermäusen lagen im Bereich von 32,9–797 $\mu\text{g/kg}$ Fett bzw. 2,90–54,1 $\mu\text{g/kg}$ Frischgewicht. In Säugetieren wird Endosulfan schnell zu weniger toxischen Metaboliten und polaren Konjugaten metabolisiert. Aus den Nieren erfolgt eine Ausscheidung innerhalb kurzer Zeit ($\text{DT}_{50} = 7\text{d}$) (TOMLIN 2006). Rückstände in Ratten nach Endosulfanapplikation auf Sojabohnenfeldern wurden von KUVAREGA und TARU (2007) untersucht. Es wurden geringe Konzentrationen von Endosulfan bzw. Endosulfansulfat in Leber (5,28 bzw. 1,58 ppb), Muskeln (3,14 bzw. 0,55 ppb) und Fettgewebe (3,02 bzw. 0,82 ppb) der Ratten nachgewiesen. Für Fledermäuse sind aus der Literatur keine vergleichbaren Daten bekannt. Letale Dosen von Endosulfan sind für Fledermäuse nicht verfügbar, für Ratten liegt der orale LD_{50} -Wert für das α -Isomer bei 76 mg/kg und für das β -Isomer bei 240 mg/kg (TOMLIN 2006). Die detektierten Rückstandskonzentrationen in den Fledermäusen liegen damit weit unterhalb letaler Dosen für Ratten und sollten daher auch keine akute toxische Wirkung auf die Fledermäuse haben.

DDT-Rückstände in Fledermäusen 2008

Die ermittelten Rückstandskonzentrationen für DDT und seine Metaboliten sind in Abb. 4-12 dargestellt. In den im Juli, September und Oktober 2008 gesammelten Fledermäusen aus der Landwirtschaftszone wurden in 17 von 22 Proben DDT-Rückstände nachgewiesen. In einer weiteren von insgesamt 14 Fledermäusen aus der Jagdzone wurden geringe Rückstände an DDT detektiert, dagegen in keiner von fünf Proben aus der Parkzone.

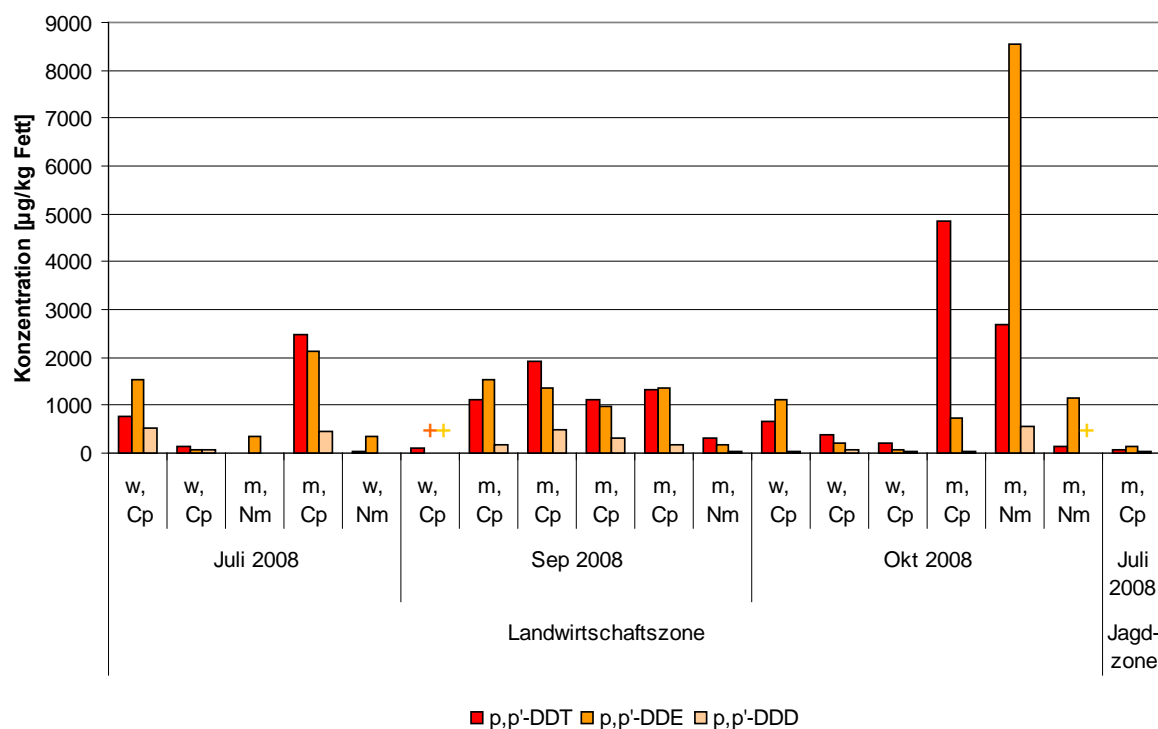


Abb. 4-12: DDT-Konzentrationen in $\mu\text{g/kg}$ Fett in Fledermäusen aus den drei Zonen der Pendjari-Region im Jahr 2008. w: weiblich; m: männlich; Cp: *Chaerephon pumila*; Mc: *Mops condylurus*; Nm: *Nycteris macrotis*; +: Detektion unter Bestimmungsgrenze.

Fast alle Fledermäuse aus der Landwirtschaftszone wurden in einem ehemaligen Schulgebäude in dem Dorf Dassari gesammelt. Da die Fledermäuse aus April 2008 an dem gleichen Ort gesammelt wurden wie die in den darauffolgenden Monaten, jedoch keine DDT-Rückstände aufwiesen, kann man von einem rezenten Einsatz von DDT in dieser Gegend ausgehen. DDT gehört zu den Substanzen, für die durch die Stockholm Konvention Verbots- und Beschränkungsmaßnahmen bestehen (vgl. Abschnitt 2.2.2). Benin ist nicht auf der Liste der Staaten registriert, die DDT zur Seuchenbekämpfung einsetzen (STOCKHOLM CONVENTION ON PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPs) 2010). Seit 1998 wird in vielen afrikanischen Ländern die von der WHO initiierte „Roll Back Malaria“ Kampagne zur Malariabekämpfung durchgeführt. Diese sieht Innenraumsprühung (Indoor Residual Spraying, IRS) mit Insektiziden (u.a. DDT), mit Pyrethroiden imprägnierte Moskitonetze und Chemoprophylaxe für Schwangere zur Malariabekämpfung vor (ROGAN und CHEN 2005). In Benin werden nur die mit Pyrethroiden imprägnierten Bettnetze verwendet, das Besprühen von Innenräumen mit DDT wird nicht durchgeführt (WHO 2008). Somit wird in Benin offiziell kein DDT verwendet und die Herkunft der DDT-Rückstände in den Fledermäusen kann nicht eindeutig geklärt werden. Nach Befragung von Bauern in der Pendjari-Region durch lokale Assistenten soll DDT illegal aus Burkina Faso importiert werden, um es zur Schädlingsbekämpfung auf den Baumwollfeldern einzusetzen, wenn die offiziell verwendeten

Insektizide zu spät an die Bauern verteilt würden. VAN DEN BERG (2009) ermittelte, dass entgegen der Stockholm Konvention immer noch ein Großteil des produzierten DDTs in der Landwirtschaft eingesetzt wird. Oftmals wird es auf lokalen Märkten verkauft und dann auf den Feldern oder zur Termitenkontrolle eingesetzt. In vielen Länder lagert noch DDT, dessen Qualität nicht bekannt ist oder das überaltert ist und über dessen Nutzung keine Informationen vorliegen.

Die Konzentrationen an DDT und Metaboliten lagen in den Fledermäusen im Bereich von 24,2–8533 µg/kg Fett bzw. 4,63–589 µg/kg Frischgewicht. Letale Dosen von DDT für Fledermäuse sind nicht bekannt, für Ratten liegt der orale LD₅₀-Wert bei 113-118 mg/kg (TOMLIN 2006). CLARK ET AL. (1978) untersuchten Fledermäuse, deren Quartier ein Jahr zuvor mit DDT besprüht worden war. Sie fanden einen signifikanten Unterschied in den DDT-Konzentrationen im Gehirn von lebenden und toten Fledermäusen (vgl. Tab. 4-7). Die durchschnittliche DDT-Konzentration im Gehirn der tot aufgefundenen Fledermäuse lag bei 24,5 mg/kg Frischgewicht. Versuche mit Ratten und Mäusen zeigten, dass für sie erst doppelt so hohe DDT-Konzentrationen im Gehirn letal wirken und Fledermäuse somit empfindlicher gegenüber DDT sind. Die in dieser Arbeit ermittelten DDT-Konzentrationen in den Fledermäusen liegen unterhalb letaler Dosen. Allerdings können sie die Tiere gefährden, wenn angelegte Fettreserven bei Nahrungsmangel während Torpor-Phasen genutzt und gleichzeitig die darin gespeicherten Schadstoffe mobilisiert werden. GELUSO und ALTENBACH (1976) untersuchten in Laborexperimenten die Auswirkungen von Nahrungsmangel auf mit DDE-Rückständen belastete Fledermäuse. Die Rückstände in den Fledermäusen vor dem Experiment lagen bei 1,1-17 ppm DDE im Gehirn bzw. 13-300 ppm DDE im Rumpf. Durch künstliche Nahrungsreduzierung kam es zum Abbau von Körperfett und einer Mobilisierung der Insektizidrückstände. Dies hatte einen signifikanten Anstieg der DDE-Konzentrationen im Gehirn auf 10-330 ppm zur Folge. DDE-Konzentrationen von mehr als 260 ppm im Gehirn verursachten zunächst Vergiftungserscheinungen und dann den Tod der Tiere. MCWILLIAM (1994) wies nach, dass mit steigender DDT-Konzentration im Fettgewebe auch die Konzentration im Gehirn von Fledermäusen zunimmt.

Insektizidrückstände in Fledermäusen 2009

Im Jahr 2009 wurden in den drei Zonen der Pendjari-Region insgesamt 68 Fledermäuse gesammelt und auf Rückstände analysiert. In Proben aus der Landwirtschafts- und Jagdzone wurden DDT und seine Metaboliten nachgewiesen (Abb. 4-13). Die Werte lagen im selben Konzentrationsbereich wie im Vorjahr. Endosulfan wurde in keiner Probe detektiert, obwohl es in der Baumwollsaison 2009 appliziert wurde (vgl. Abb. 4-6 und

Abb. 4-7). Ein Grund könnte der insgesamt geringere Einsatz von Endosulfan in den Baumwollsaisons 2008 und 2009 aufgrund des Ersatzes durch Tihan und teilweise illegal auch durch DDT im Vergleich zu 2007 im Pendjari-Gebiet sein. Die Rückstandskonzentrationen von Endosulfan lagen daher in den Fledermäusen unter der Nachweisgrenze. DDT dagegen wurde nachgewiesen, da es sich aufgrund seines im Vergleich zu Endosulfan über 100fach höheren n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten stärker im Fettgewebe anreichert und die Kontamination in der Umwelt durch seine hohe Persistenz insgesamt längerfristig vorhanden ist. In Proben aus der Parkzone wurden keine Insektizidrückstände nachgewiesen.

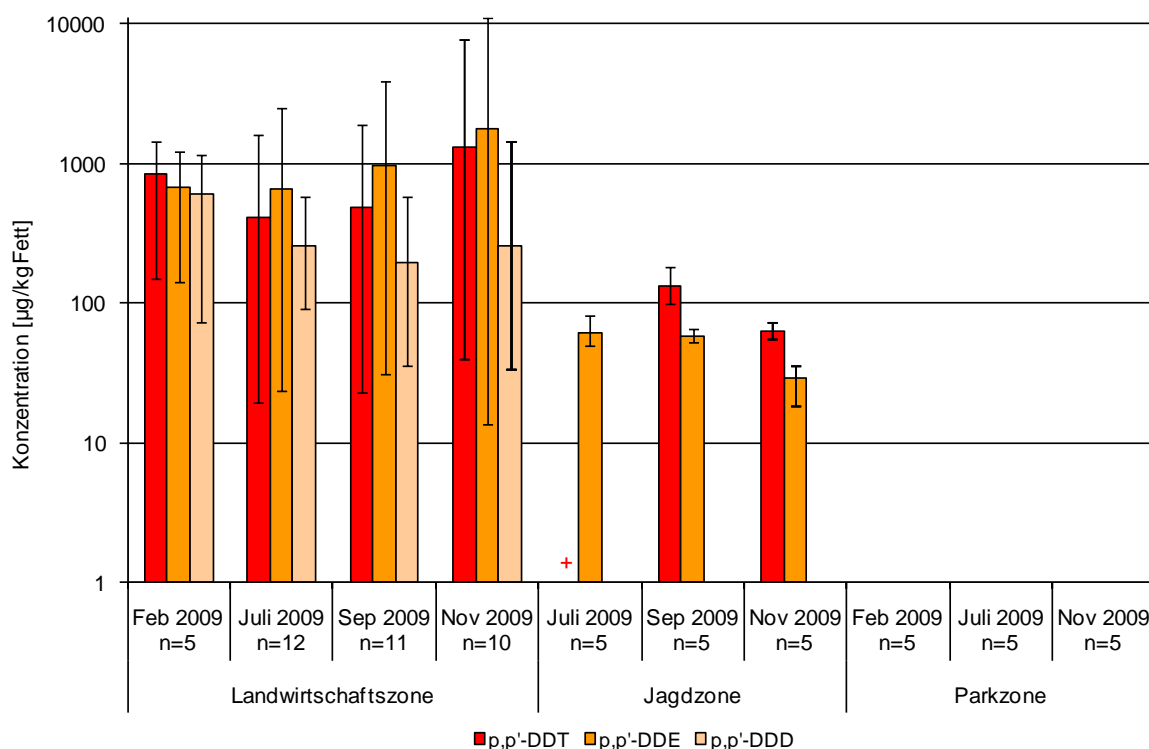


Abb. 4-13: Insektizidkonzentrationen in µg/kg Fett in Fledermäusen aus den drei Zonen der Pendjari-Region im Jahr 2009. Farbige Säulen: gemittelte Konzentrationen; schwarze Linien: Spannweite; n: Probenanzahl; +: Detektion unter Bestimmungsgrenze.

Innerhalb der Landwirtschaftszone wurden 2009 Fledermäuse im selben Gebäude (in Dassari) wie im Jahr zuvor gesammelt. Zusätzlich wurde Satiandiga als zweiter Probenahmeort in der Landwirtschaftszone ausgewählt. Dieser liegt ca. 20 km in nordwestlicher Richtung von Dassari entfernt (vgl. Abb. 3-1). Zum einen sollte dadurch geklärt werden, ob die DDT-Kontamination der Fledermäuse örtlich auf Dassari begrenzt ist. Zum anderen hat die Sozioökonomin A. Palmantier 2009 in Satiandiga Daten erhoben, die Aufschluss über die landwirtschaftlichen Aktivitäten der Bauern geben und damit mehr Hintergrundinformationen zu den genommen Proben liefern. Die detektierten DDT-

man davon aus, dass die im Vergleich zu p,p'-DDT höhere Ausscheidungsrate von o,p'-DDT über die Faeces dafür verantwortlich ist, dass es in Organismen nicht nachgewiesen wird (ORTWEIN 1972; FEIL ET AL. 1973). Die schnellere Ausscheidung wird mit einer Hydroxylierung am aromatischen Ring des o,p'-Isomers erklärt, die in Versuchen mit Ratten beobachtet wurde (FEIL ET AL. 1973).

Metabolismus von DDT

Gelangt DDT in den Organismus wird es an die Lipoproteine des Blutes angelagert, über alle Organe und Gewebe verteilt und im Fettgewebe gespeichert. Nach etwa 20 h ist das DDT im gesamten Organismus verteilt (BIEWALD 1978) und wird zu zahlreichen Metaboliten abgebaut (vgl. Abb. 4-15).

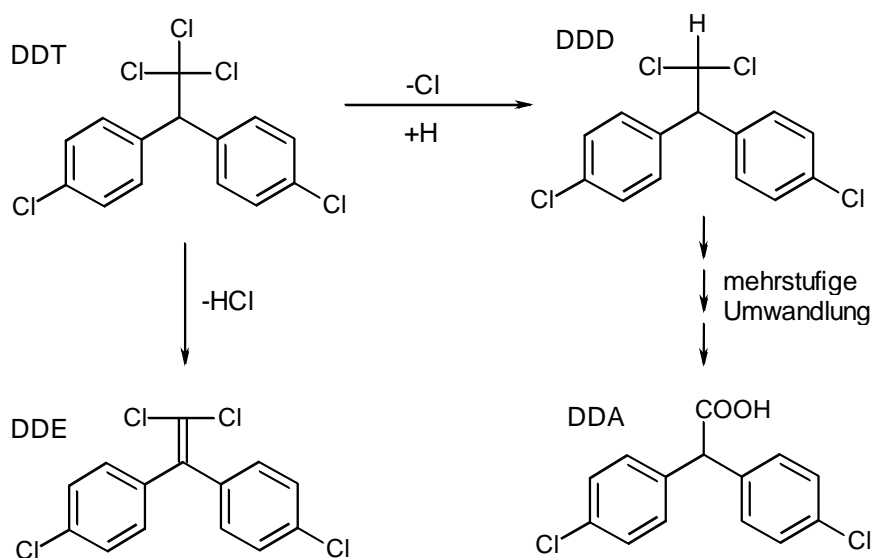


Abb. 4-15: Abbau von DDT in Säugetieren (ATSDR 2002).

Der Metabolit DDE entsteht sowohl durch abiotischen Abbau als auch in geringerem Umfang durch biotische Umwandlung im Organismus. Durch reduktive Dechlorierung entsteht in Organismen hauptsächlich der Metabolit DDD. Dieser wird in Säugetieren in mehreren Schritten zum hydrophileren Metaboliten DDA (Dichlor-diphenylelessigsäure) umgewandelt und mit dem Urin ausgeschieden (ATSDR 2002). Dieser Vorgang setzt relativ schnell ein. Tests mit Ratten zeigten, dass oral appliziertes DDT innerhalb von 30 min in der Leber in DDD umgewandelt wird (KUJAWA ET AL. 1985). Dagegen wird DDE im Fettgewebe angereichert und kann wie DDT das Gehirn erreichen und hier toxische Reaktionen hervorrufen (GELUSO und ALTENBACH 1976). Eine Studie mit Spitzmäusen hat gezeigt, dass DDT eine den Stoffwechsel steigernde Wirkung hat (BRAHAM und NEAL 1974). Dadurch wird bei belasteten Fledermäusen der gemäßigten Breiten während des Winterschlafs der

Fettvorrat schneller aufgebraucht, was ein Sterben der Tiere an Energiemangel zur Folge haben kann (NAGEL und DISSER 1990). Da Fledermäuse der subtropischen und tropischen Regionen während der Trockenzeit bei Nahrungsmangel in Torpor verfallen, kann es auch bei diesen zu einem zu schnellem Energieverbrauch mit Todesfolge kommen. Durch die erhöhte Metabolisierungsrate ist eine längere Jagdzeit nötig, um den Energiebedarf zu decken, wodurch die Fledermäuse längerer Zeit Prädatoren ausgesetzt sind. Wenn zu wenig Fett für die Überwinterung angesetzt werden kann, gefährdet das das Überleben in dieser Zeit (CLARK und SHORE 2001). DDE steht außerdem im Verdacht anti-androgene Eigenschaften zu besitzen, was die Fruchtbarkeit der Männchen negativ beeinflussen kann (ALLINSON 2006).

Die Biotransformation von DDT in DDE und DDD im Warmblüterorganismus beginnt innerhalb kurzer Zeit. Die biologische Halbwertszeit der einzelnen Komponenten ist unterschiedlich und wie folgt: DDE > DDT > DDD (ATSDR 2002). Die biologische Halbwertszeit von DDT in Ratten beträgt etwa zwei Monate (MITJAVILA ET AL. 1999). Die Speicherung der Komponenten im Organismus nimmt entsprechend in folgender Reihenfolge ab: DDE > DDT > DDD (ATSDR 2002). Ein im Vergleich zum DDE hoher DDT-Anteil deutet somit auf eine kurz zurückliegende Aufnahme bzw. Anwendung von DDT hin. Für die analysierten Fledermausproben aus den Jahren 2008 und 2009 ist das Verhältnis von DDT zu DDE in Abb. 4-16 und Abb. 4-17 dargestellt.

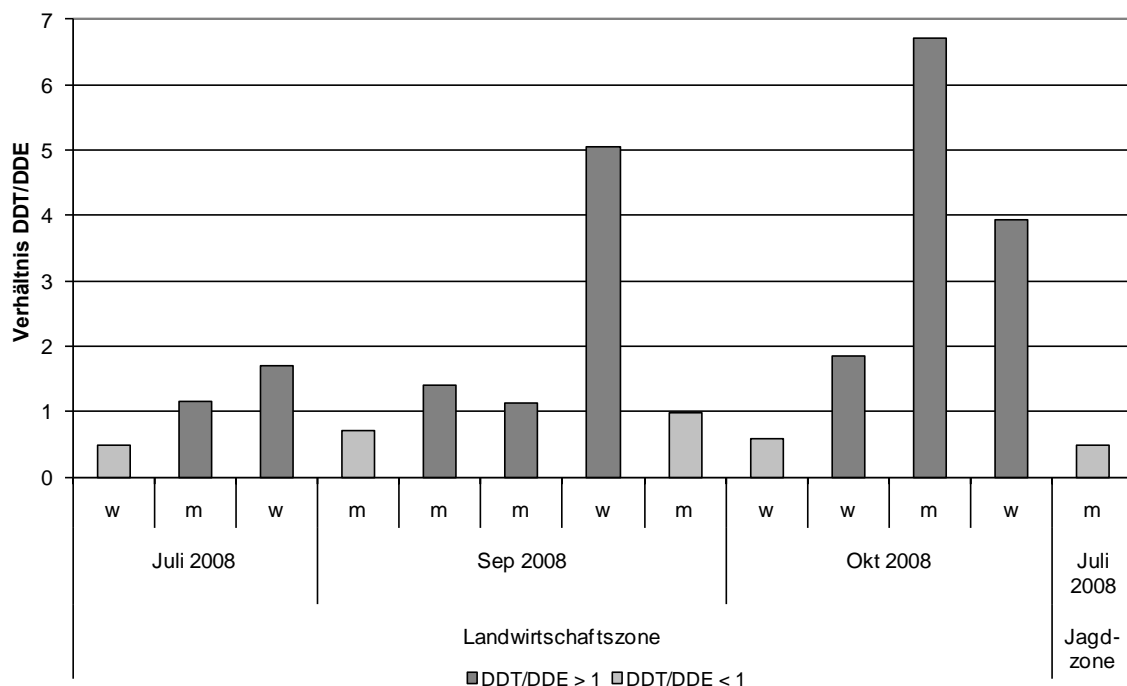


Abb. 4-16: Verhältnis von DDT zu DDE in Fledermausproben (*Chaerephon pumila*) aus dem Jahr 2008. w: weiblich; m: männlich.

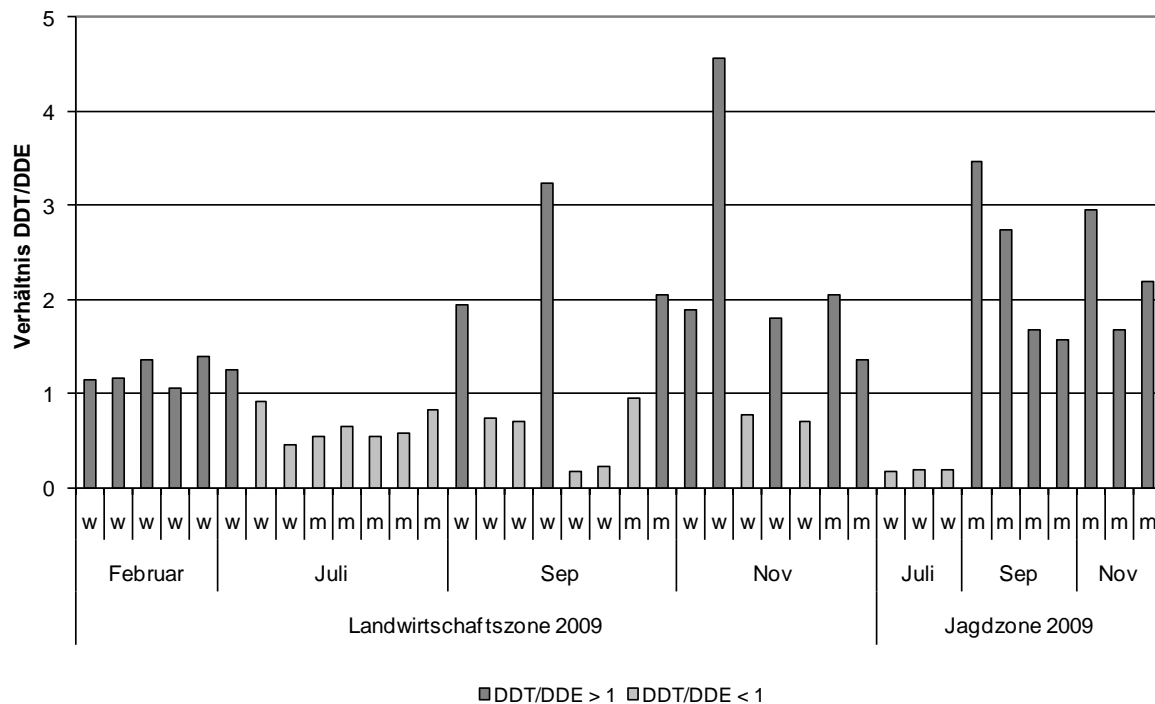


Abb. 4-17: Verhältnis von DDT zu DDE in Fledermausproben (*Chaerephon pumila*) aus dem Jahr 2009. w: weiblich; m: männlich.

Ist das Verhältnis von DDT/DDE > 1 ist die Metabolisierung von DDT zu DDE noch nicht weit fortgeschritten. Ist dagegen der Anteil von DDE in den Proben größer als der von DDT, liegt die Kontamination bereits länger zurück. Je größer der Quotient aus DDT/DDE ist, desto wahrscheinlicher ist ein rezenter Einsatz von DDT. In den Proben aus 2008 nimmt das Verhältnis von DDT zu DDE in den Proben von Juli über September und Oktober zu, was einen DDT Einsatz in der Anbausaison 2008 vermuten lässt. Im Juli 2009 ist in fast allen Proben DDT/DDE < 1. Im September und November dagegen ist in vielen Proben das Verhältnis von DDT zu DDE wieder > 1, was auf einen neuerlichen Einsatz von DDT auf den (Baumwoll-) Feldern während der Anbausaison 2009 schließen lässt. Besonders deutlich ist dies für die Proben aus der Jagdzone (aus dem Dorf Batia) erkennbar.

Der ungefähre Zeitpunkt der letzten Applikation von DDT kann mit folgender Formel berechnet werden (TAVARES ET AL. (1999)):

$$t = DT_{50} \cdot \frac{\ln\left(\frac{C_e}{C_a}\right)}{\ln 0,5} \quad \text{Formel 4-2}$$

t [d]: Zeitspanne von letzter Applikation bis zum Zeitpunkt der Messung

DT₅₀ [d]: HWZ von DDT in entsprechendem Medium (DT₅₀ = 60 d (Ratte), MITJAVILA ET AL. 1999)

C_e [µg/kgFett]: Endkonzentration von DDT (zum Zeitpunkt der Messung noch nicht abgebaut)

C_a [µg/kgFett]: Ausgangskonzentration von DDT (Summe Abbauprodukte zum Zeitpunkt der Messung)

TAVARES ET AL. (1999) haben die Formel für DDT-Gehalte in Sedimentproben angewendet. Ist die Konzentration von DDT und dessen Halbwertszeit in dem entsprechenden Medium bekannt, kann die Formel auch für anderen Kompartimente bzw. Organismen eingesetzt werden. In Tab. 4-6 sind die berechneten Zeitspannen von der DDT Applikation bis zur Probenahme der Fledermäuse zusammengefasst.

Tab. 4-6: Nach Formel 4-2 berechnete Zeitspanne zwischen Probenahme und Zeitpunkt der letzten Applikation von DDT für im Jahr 2008 und 2009 gesammelte Proben (nur *Chaerephon pumila*).

Probenahmeort	Zeitpunkt der Probenahme	Zeitspanne $t \pm \sigma$ [d]	Berechneter Zeitpunkt der Applikation
Landwirtschaftszone	Juli 2008	81 ± 29 (n=4)	Mai 2008
	Sep 2008	68 ± 9 (n=4)	Juli/August 2008
	Okt 2008	44 ± 32 (n=4)	August/Sep 2008
	Februar 2009	81 ± 7 (n=5)	Dezember 2009
	Juli 2009	87 ± 14 (n=8)	Mai 2009
	Sep 2009 (DDT/DDE > 1)	44 ± 12 (n=3)	Juli/August 2009
	Sep 2009 (DDT/DDE < 1)	133 ± 68 (n=5)	Mai 2009
	Nov 2009 (DDT/DDE > 1)	44 ± 17 (n=5)	Okt 2009
	Nov 2009 (DDT/DDE < 1)	82 ± 2 (n=2)	August 2009
	Juli 2009	163 ± 6 (n=3)	März 2009
Jagdzone	Sep 2009	37 ± 9 (n=4)	August 2009
	Nov 2009	38 ± 6 (n=3)	Sep 2009

Die berechnete Zeitspanne zwischen Probenahme und Applikation von DDT liegt zwischen ein und fünf Monaten und bestätigt den erst kurz zurückliegenden Einsatz von DDT. Eine Applikation im März, Mai oder Dezember (wie nach der Formel 4-2 berechnet) ist eher unwahrscheinlich und auf die Unschärfe der Berechnung zurückzuführen. Die Rückstände in den Proben aus Juli 2008, Februar 2009 und Juli 2009 sind wahrscheinlich eher auf das jeweilige Vorjahr zurückzuführen. Findet dann ein langsamerer Abbau des Endosulfans statt, als in der Formel angenommen oder Überlagern sich Rückstände der alten und neuen Applikation, kann der berechnete Zeitpunkt der Applikation verzerrt sein. Nichtsdestotrotz zeigen die Daten von September und November 2009 aus der Jagdzone deutlich, dass der Einsatz von DDT im August und/oder September 2009 stattgefunden haben muss. Auch die Daten aus den Jahren 2008 und 2009 aus der Landwirtschaftszone zeigen, dass eine Anwendung von DDT in der jeweiligen Anbausaison stattgefunden hat.

Vergleich der DDT-Gehalte in Männchen und Weibchen

Zum Vergleich der DDT-Gehalte zwischen den Geschlechtern wurden aufgrund der geringen Datenmenge die Werte aus allen drei Zonen und allen Spezies zusammengefasst. Der DDT-Gehalt (Summe aus DDT, DDE und DDD) für die Jahre 2008 und 2009 ist in der folgenden Abbildung (Abb. 4-18) graphisch dargestellt.

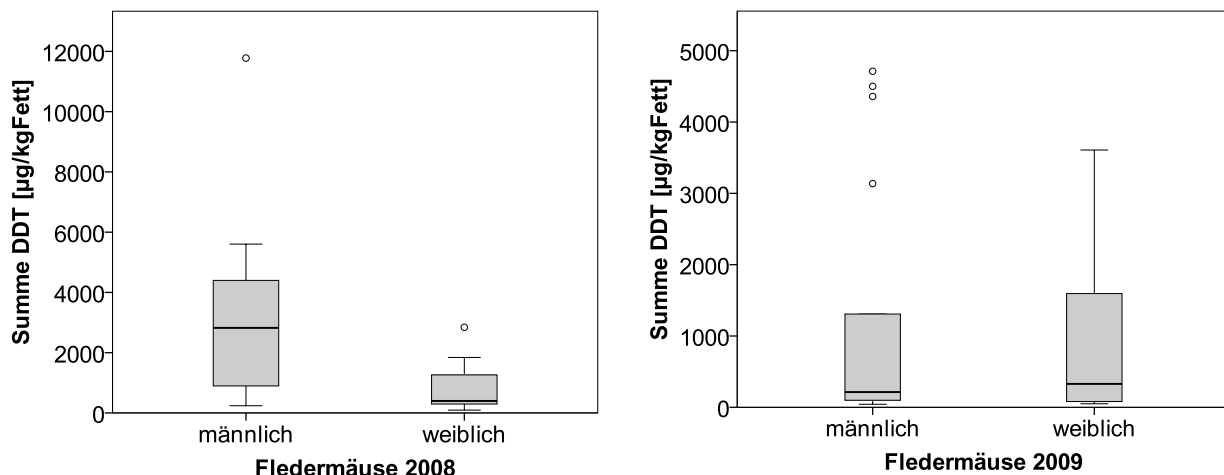


Abb. 4-18: Boxplot der DDT-Gehalte (Summe DDT = DDT, DDE und DDD) in männlichen und weiblichen Fledermäusen aus den Jahren 2008 und 2009. Zur besseren Darstellung wurde eine Probe (Weibchen 2009) mit sehr hoher Konzentration (Summe DDT, DDE und DDD = 20361 µg/kg Fett) nicht mit aufgeführt.

Aus Abb. 4-18 ist zu erkennen, dass die Männchen im Jahr 2008 höhere Summen-DDT-Konzentrationen als die Weibchen aufweisen. Der U-Test von Mann und Whitney ergibt einen p-Wert von 0,052 und liegt somit dicht an der Signifikanzschwelle von 0,05. Damit ist der Summen-DDT-Gehalt in Männchen und Weibchen nicht signifikant unterschiedlich, aber es ist eine Tendenz zur Signifikanz zu erkennen. Wird nur der DDE-Gehalt betrachtet, zeigt sich kein signifikanter Unterschied ($p = 0,132$) zwischen den beiden Geschlechtern aus dem Jahr 2008. Die DDT-Summengehalte der Männchen und Weibchen aus dem Jahr 2009 unterscheiden sich nicht signifikant ($p = 0,732$). Gleiches gilt für die DDE-Gehalte der Männchen und Weibchen 2009 ($p = 0,420$). Es ist bekannt, dass Säugetiere über die Muttermilch Schadstoffe an ihre Jungen abgeben. NAGEL und DISSER (1990) fanden hohe DDT-Konzentrationen in jungen Fledermäusen, die bis dahin nur gesäugt wurden. Sie berechneten, dass bis zu 83% der ursprünglichen DDT-Konzentration von der Mutter auf das Jungtier übertragen wurde. Da die Weibchen in der Lage sind DDT abzugeben, sind für Männchen im Durchschnitt höhere Insektizidkonzentrationen als für Weibchen zu erwarten. Entsprechend wiesen THIES ET AL. (1996) im Gehirn männlicher Fledermäuse 10fach höhere DDE-Konzentrationen als in denen der Weibchen nach. Die Rückstände im Rumpf wiesen allerdings keine signifikanten Unterschiede zwischen den Geschlechtern auf. Bei den in dieser Arbeit ermittelten Konzentrationen überlagert wahrscheinlich der rezente Einsatz von DDT einen feststellbaren Unterschied zwischen den Geschlechtern.

Vergleich der ermittelten DDT-Werte mit Literaturwerten

Tab. 4-7: Vergleich der DDT-Konzentrationen in insektivoren Fledermäusen dieser Arbeit mit Literaturdaten.

Spezies	Probenahmeort	Probenahme	DDT-Einsatz	DDT-Konzentrationen	Literaturquelle
<i>Chaerephon pumilus</i> (Molossidae)	Tagesquartiere in Gebäuden des Pendjari-Park und umgebenden landwirtschaftlich genutzten Flächen	2008 2009	offiziell in Benin zur Zeit nicht zugelassen	Rumpf [mg/kg Fett]: p,p'-DDT: 0,039-4,83 (2008) 0,020-7,74 (2009) p,p'-DDE: 0,057-8,53 (2008) 0,014-11,2 (2009) p,p'-DDD: 0,024-0,572 (2008) 0,034-1,45 (2009)	diese Arbeit
<i>Miniopterus schreibersii bassanii</i> (Vespertilionidae)	SO-Australien: Bat Cave im Naracoorte Caves Nationalpark und Starlight Cave auf Privatgrundstück 6 km von Warrnambool	2003	seit Ende 1980 in Australien nicht mehr eingesetzt	Rumpf [mg/kg Fett]: p,p'-DDT: 0,11-1,6 p,p'-DDE: 11-59 p,p'-DDD: 0,035-0,62	ALLINSON ET AL. 2006
<i>Tadarida brasiliensis</i> (Molossidae)	Höhlen im Carlsbad-Caverns-Nationalpark, New Mexico, USA	1956 1965 1973 1988	seit 1972 in den USA verboten	Rumpf [mg/kg Fett]: p,p'-DDT: 12,8-29,7 (1956) 27,6-36,8 (1965) 0,590-5,81 (1973) 0,424-11,3 (1988) p,p'-DDE: 13,9-39,2 (1956) 68,9-106 (1965) 13,7-590 (1973) 10,1-49,8 (1988) p,p'-DDD: nn	CLARK 2001
<i>Pipistrellus pipistrellus</i> (Vespertilionidae)	Haus in Darmstadt	1985	seit 1972 in der BRD verboten	Rumpf [mg/kg Fett]: p,p'-DDT: 0,15 p,p'-DDE: 1,88±1,43 p,p'-DDD: 2,45±2,77	NAGEL und DISSER 1990
<i>Myotis lucifugus</i> (Vespertilionidae)	Scheune in New Hampshire, USA	1974	1973 direkte Anwendung im Quartier um Fledermäuse auszu-rotten	Gehirn (lebende Tiere) [mg/kg FG]: p,p'-DDT: 1,1-33 p,p'-DDE: 1,7-6,3 p,p'-DDD: nn-6,5 Gehirn (tote Tiere) [mg/kg FG]: p,p'-DDT: 12-47 p,p'-DDE: 2,4-6,9 p,p'-DDD: nn-20	CLARK ET AL. 1978

FG = Frischgewicht; nn = nicht nachgewiesen

Die Tabelle (Tab. 4-7) gibt einen Überblick über DDT-Konzentrationen, die von anderen Autoren in insektivoren Fledermäusen gefunden wurden. ALLINSON ET AL. (2006) sowie NAGEL und DISSER (1990) wiesen DDT-Rückstände im Bereich von 0,11-1,6 mg/kg Fett in Fledermäusen aus Gebieten nach, in denen es seit mehr als 10 Jahren vor dem Zeitpunkt der Probenahme nicht mehr angewendet wurde. Dass DDT schon längere Zeit nicht mehr verwendet wurde, spiegelt sich in den Literaturdaten am Verhältnis von DDT zu DDE wider.

DDE lag in beiden untersuchten Fledermauskolonien in etwa 100fach höherer Konzentration als DDT vor. CLARK (2001) untersuchte die Fledermausspezies *Tadarida brasiliensis* in den Höhlen des Carlsbad-Caverns-Nationalpark in den USA, bei denen seit Jahrzehnten ein Rückgang verzeichnet wurde. Die Koloniegröße wurde 1936 auf 8,7 Mio. Exemplare geschätzt, 1996 zählte man nur noch 353.000 Tiere. Bei Untersuchungen der Fledermäuse fand man Rückstände von DDT (0,424-36,8 mg/kg Fett) und DDE (10,1-590 mg/kg Fett) sowie in geringeren Konzentrationen Dieldrin und Lindan. Rückstandanalysen aus den Jahren 1956-1988 zeigten die höchsten Rückstände von DDT im Jahr 1965 aufgrund seiner intensiven Nutzung zu dieser Zeit. Der Metabolit DDE erreichte die höchsten Rückstandskonzentrationen einige Jahre später. Aufgrund dieser Befunde wurde davon ausgegangen, dass DDT der Hauptgrund für den Rückgang dieser Fledermauskolonie ist. CLARK ET AL. (1978) verglichen die DDT-Gehalte in lebenden und toten Fledermäusen. Da die Konzentrationen in den toten Fledermäusen signifikant höher waren als die in den lebenden, wurde DDT als Todesursache angenommen. Für DDE und DDD konnte dagegen kein Einfluss auf die Sterberate der Fledermäuse nachgewiesen werden.

Die in Tab. 4-7 angegebenen DDT-Konzentrationen können nicht direkt mit den gefundenen DDT-Konzentrationen der in dieser Arbeit untersuchten Fledermäuse verglichen werden, da es sich um andere Spezies, andere Aufwandmengen etc. handelt. Trotzdem wird deutlich, dass die gegenwärtig ermittelten DDT-Gehalte für die Fledermäuse nicht letal sind. Zu bedenken ist allerdings, dass bei einem weiteren Einsatz von DDT durch Akkumulation der Rückstände durchaus für die Fledermäuse gefährliche Konzentrationen erreicht werden können. Außerdem können Insektizidrückstände subletale Effekte wie Änderungen im Verhalten, im Energieverbrauch und in der Fortpflanzungsfähigkeit verursachen. Aufgrund der relativ langen Lebensdauer und der geringen Reproduktionsrate von Fledermäusen, ist die nur langsame Erholung von Schadstoffen innerhalb einer Population problematisch (CLARK und SHORE 2001).

Vergleich der DDT- und Endosulfankonzentrationen

Die nachstehende Tabelle (Tab. 4-8) zeigt zusammenfassend die ermittelten Rückstandskonzentrationen in den Fledermäusen, gesammelt in den Jahren 2008 und 2009 in der Pendjari-Region. Angegeben ist die jeweils niedrigste und höchste gefundene Konzentration an Endosulfan und DDT bzw. deren jeweiligen Metaboliten. Rückstände von Endosulfan wurden nur 2008 nachgewiesen, DDT wurde in beiden Jahren detektiert.

Tab. 4-8: Zusammenfassung der ermittelten Endosulfan- und DDT-Konzentrationen in allen gesammelten Fledermäusen aus 2008 und 2009 in der Pendjari-Region. n = Proben in denen Rückstände detektiert wurden bzw. Gesamtzahl der Proben.

	Endosulfan, -sulfat [$\mu\text{g/kg}$ Fett]		DDT, DDE, DDD [$\mu\text{g/kg}$ Fett]	
	2008	2009	2008	2009
Landwirtschaftszone	51,5-590 (n = 6 von 27)	nn (n = 38)	39,1-8533 (n = 17 von 27)	13,6-11172 (n = 30 von 38)
Jagdzone	52,6-178 (n = 6 von 14)	nn (n = 15)	24,2-144 (n = 1 von 14)	18,6-182 (n = 10 von 15)
Parkzone	32,9-797 (n = 4 von 5)	nn (n = 15)	nn (n = 5)	nn (n = 15)

Endosulfan wurde in geringeren Konzentrationen in den Fledermäusen gefunden als DDT. Ein Grund könnten die unterschiedlichen Aufwandmengen sein. Endosulfan wird auf den Baumwollfeldern mit Cotofan 350 EC (350 g AS/L) in zwei aufeinanderfolgenden Anwendungen pro Anbau aufgebracht. Die Aufwandmenge beträgt 2 L/ha, entsprechend 0,7 kg AS/ha. Da DDT nicht offiziell in Benin eingesetzt wird, liegen keine Daten über die Aufwandmengen vor. Im Baumwollanbau üblich waren Aufwandmengen von 11,2 kg AS/ha (IPCS INCHEM-Database 2010), die damit um den Faktor 16 höher liegen als bei Endosulfan. Ein weiterer Grund sind die unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften von Endosulfan und DDT. Endosulfan ist weniger persistent als DDT, zeigt jedoch einen langsameren Abbau als die meisten Organochlorverbindungen. Studien mit Ratten zeigten nach einmaliger Endosulfangabe eine hohe Ausscheidungsrate (75% über Faeces und 13% über Urin) in den ersten fünf Tagen (DOROUGH ET AL. 1978). DDT wird aufgrund seiner lipophilen Eigenschaften im Körperfett gespeichert und wegen seiner hohen Persistenz kaum abgebaut, sodass es ein hohes Potenzial zur Bioakkumulation zeigt ($\log K_{ow} = 6,91$). DDT hat damit einen über 100fach höheren n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten als Endosulfan ($\log K_{ow} = 4,74$ (α) bzw. $\log K_{ow} = 4,79$ (β), TOMLIN 2006). Beim Abbau von DDT in Säugetieren entsteht das ebenfalls toxische DDE, welches akkumuliert wird, sowie DDD, welches weiter abgebaut und ausgeschieden wird.

Rückstände weiterer im Baumwollanbau eingesetzter Insektizide

Neben der Organochlorverbindung Endosulfan wurden weitere Insektizide aus der Gruppe der Organophosphate, Pyrethroide und Neonicotinoide im Baumwollanbau in Benin eingesetzt (Tab. 4-4). Rückstände dieser Insektizide konnten in keiner der gesammelten Fledermäuse nachgewiesen werden. Die Gründe hierfür liegen in den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Wirkstoffe. Organophosphat-Insektizide (OP) sind Acetylcholin-Esterase Hemmer, was ihre akute Toxizität begründet (vgl. Kap. 2.2.2). Sie sind empfindlich gegenüber Hydrolyse und Oxidation und haben einen schnellen Metabolismus (Tab. 2-4). Aufgrund dieser Eigenschaften neigen sie nicht zur Biokonzentration in

aquatischen Organismen oder Biomagnifikation in Säugetieren (HOFFMAN ET AL. 2001). Die Akkumulation von OPs in Fledermäusen wurde bisher nur wenig untersucht. SPARKS (2006) untersuchte *Myotis sodalis* und *Myotis septentrionalis* (Familie Vespertilionidae) auf Organochlor- und Organophosphatinsektizide. In drei von insgesamt neun Fledermäusen detektierte er OPs. Je eine Fledermaus enthielt Rückstände an Chlorpyrifos (0,18 mg/kg FG), Diazinon (0,03 mg/kg FG) und Methylparathion (0,02 mg/kg FG). Die beprobten Fledermäuse waren gesundheitlich angegriffen oder bereits tot. Chlorpyrifos wurde im Untersuchungsgebiet (Indiana, USA) sowohl in der Landwirtschaft als auch in Gebäuden eingesetzt, genauere Aufwandmengen sind nicht bekannt. Obwohl OPs über die Haut und die Atmung aufgenommen werden können, werden von SPARKS (2006) mit der Nahrung aufgenommene kontaminierte Insekten als Kontaminationsquelle vermutet. Die detektierten OP-Rückstände waren wahrscheinlich nicht die Todesursache, hatten aber möglicherweise Einfluss darauf. Im Baumwollanbau in Benin wurden die Organophosphate Profenofos und Chlorpyrifos eingesetzt. Beide Wirkstoffe wurden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht in den lebend gefangenen Fledermäusen detektiert. Studien zeigten, dass Säugetiere nach einmaliger Kontamination mit OPs ein bis drei Wochen benötigen, um sich von der AChE hemmenden Wirkung zu erholen. Fledermäuse mit verringerter AChE-Aktivität zeigen Koordinationsschwierigkeiten, Beeinträchtigungen bei der Echoortung und verlängerte Reaktionszeiten, was wiederum deren Jagdfähigkeit beeinträchtigt (SPARKS 2006). Daher ist eine Beeinträchtigung der Fledermäuse möglich, ohne dass Rückstände in den Organismen nachgewiesen werden.

Eine weitere, im beninischen Baumwollanbau verwendete Insektizidgruppe sind die Pyrethroide. Diese zeichnen sich durch eine hohe Selektivität gegenüber Insekten und relativ geringe Toxizität gegenüber Säugetieren aus. Viele Pyrethroide sind lipophil, bauen sich aber schnell und vollständig durch Hydrolyse und Oxidation ab und werden nicht in der Nahrungskette angereichert. Durch ihren schnellen Metabolismus kann ein Nachweis nur bei relativ hoher Aufnahme durch den Nachweis von Metaboliten im Urin erfolgen (HOFFMAN ET AL. 2001). In der Studie von SPARKS (2006) wurden die Fledermäuse auch auf Pyrethroide (welche, wurde nicht aufgeführt) hin untersucht. In keiner der Proben wurden Rückstände detektiert. Auch die in dieser Arbeit untersuchten Fledermäuse wiesen keine Rückstände der eingesetzten Pyrethroide λ -Cyhalothrin und Cypermethrin auf. Bisher gibt es in der Literatur nur eine einzige Studie, in der Rückstände an Pyrethroiden in Fledermäusen gefunden wurden. Dabei wurden in Fledermäusen (*Myotis lucifugus* und *Myotis septentrionalis*) aus Missouri Rückstände von Permethrin (bis 2,6 mg/kg FG) und Esfenvalerat (bis 0,41 mg/kg FG) nachgewiesen (MCFARLAND 1998 zitiert in CLARK und SHORE 2001).

Die im Baumwollanbau eingesetzten Wirkstoffe Acetamiprid und Imidacloprid gehören zu der Insektizidklasse der Neonicotinoide. Sie greifen die cholinergen Synapsen im zentralen Nervensystem der Insekten an. Die systemisch wirkenden Insektizide zeichnen sich durch ihre gute Selektivität aus und zeigen eine hohe Toxizität gegenüber Insekten, aber nur eine geringe gegenüber Säugetieren (SCHÄFER 2008). Acetamiprid und Imidacloprid werden von Organismen nach Aufnahme schnell ausgeschieden ($> 90\%$ in 96 h) und neigen nicht zur Akkumulation ($\log K_{ow} = 0,80$ für Acetamiprid und $\log K_{ow} = 0,57$ für Imidacloprid). Über Rückstände in Fledermäusen gibt es in der Literatur keine Daten. In den untersuchten Fledermäusen wurden keine Rückstände an Neonicotinoiden gefunden.

Die 2008 in Benin eingeführte Formulierung Tihan enthält die Wirkstoffe Flubendiamid und Spirotetramat. Tihan wurde bisher nur von wenigen Bauern der Pendjari-Region verwendet. In der Anbausaison 2008 setzten 13% der Bauern in Satiandiga und 34% der Bauern in Batia die neue Insektizidformulierung ein (PALMANTIER 2009). Über die eingesetzte Menge von Tihan im Jahr 2009 liegen keine Daten vor, aber es wurde auf keinem der beprobten Felder angewendet. Rückstände wurden aufgrund des geringen Einsatzes und der physikalisch-chemischen Eigenschaften (vgl. Tab. 2-4) in den Fledermäusen nicht erwartet und auch nicht nachgewiesen.

Insektizidrückstände in Motten

Pflanzenschädlinge wie Lepidoptera sind eine wichtige Nahrungsquelle für Fledermäuse. Daher sind Fledermäuse ein wichtiger Faktor in der Schädlingsbekämpfung (CLEVELAND ET AL. 2006). Da Fledermäuse die Insektizide über kontaminierte Motten aufnehmen können, wurden auch diese auf Rückstände untersucht. Im Jahr 2008 wurden sie in allen drei Zonen der Pendjari-Region gesammelt (vgl. Abb. 4-19). In allen Proben konnten Endosulfanrückstände nachgewiesen werden. Die Konzentrationen an α -Endosulfan, β -Endosulfan bzw. Endosulfansulfat in den Motten lagen im Bereich von 28,2-406 $\mu\text{g/kg}$ Fett bzw. 2,69-35,9 $\mu\text{g/kg}$ FG. Der Fettgehalt in den Motten lag zwischen 8,5 und 15%. Zu Beginn der Baumwollsaison (Juli 2008) wurden nur sehr geringe Rückstände an α -Endosulfan ($< \text{BG}$ bis 28,2 $\mu\text{g/kg}$ Fett) in den Motten der Landwirtschafts- und Jagdzone nachgewiesen. In den darauffolgenden Monaten stiegen die Konzentrationen an. Auch β -Endosulfan und der Metabolit Endosulfansulfat wurden detektiert. Von den beprobten Biodiversitätsobservatorien P02/P03 im Pendjari Park bis zu den Baumwollfeldern in Batia sind es ca. 20 km (vgl. Abb. 3-1). Da Mottenarten wie *Helicoverpa armigera* in 24 h bis zu 64 km zurücklegen können (LIANG 2007), liegt die Kontaminationsquelle wahrscheinlich nicht im Park selbst, sondern in den umliegenden Feldern der Jagd- und Landwirtschaftszone.

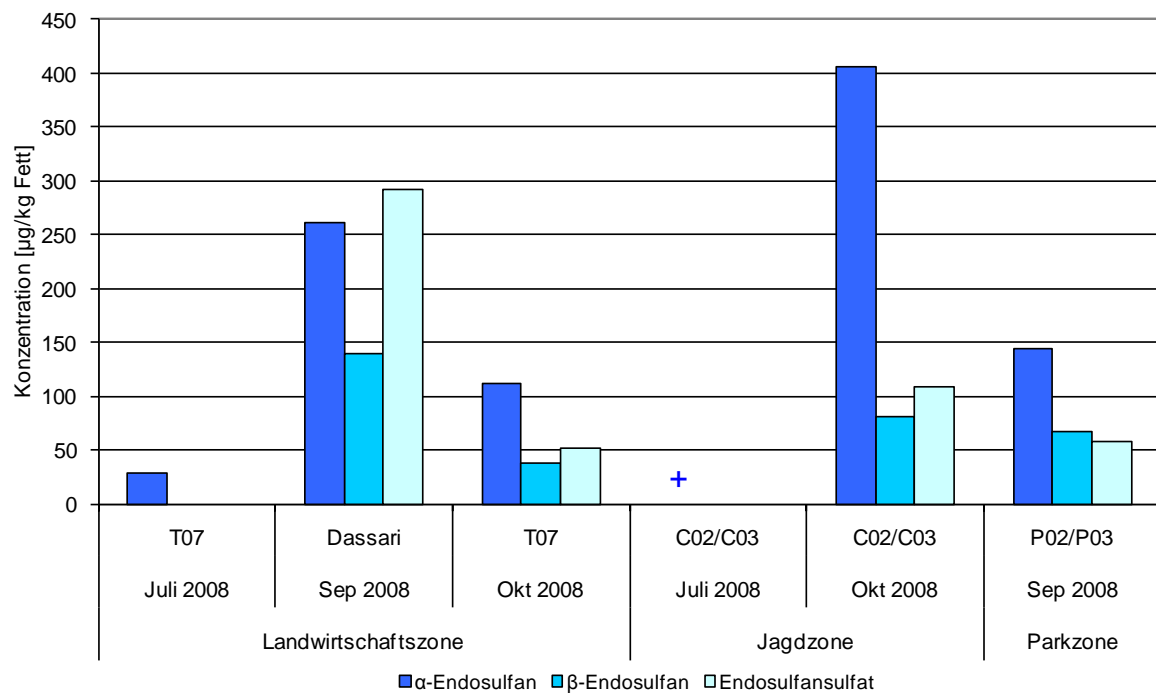


Abb. 4-19: Insektizidkonzentrationen in µg/kg Fett in Motten aus den drei Zonen der Pendjari-Region im Jahr 2008. +: Detektion unter Bestimmungsgrenze. C02, C03, P02, P03, T07: BIOTA-West Biodiversitätsobservatorien.

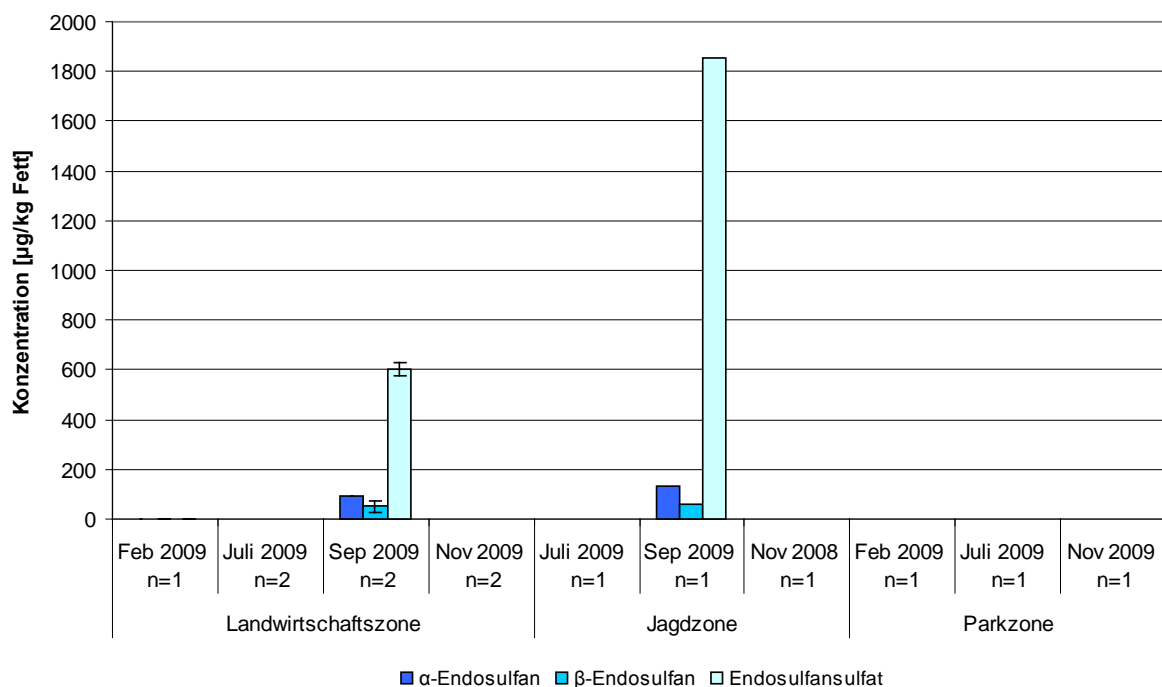


Abb. 4-20: Insektizidkonzentrationen in µg/kg Fett in Motten aus den drei Zonen der Pendjari-Region im Jahr 2009. Schwarze Linien: Spannweite; n: Probenanzahl.

Motten wurden 2009 erneut in allen drei Zonen der Pendjari-Region gesammelt. Die Fettgehalte lagen zwischen 4,7 und 14%. In 3 von 13 Proben wurden Endosulfanrückstände detektiert (vgl. Abb. 4-20). Die Beprobung in der Landwirtschaftszone erfolgte diesmal wie bei den Fledermäusen in den zwei Dörfern Dassari und Satiandiga sowie in der Jagdzone in Batia. Im Februar und Juli 2009 wurden noch keine Insektizide auf den Baumwollfeldern appliziert (vgl. Abb. 4-6) und dementsprechend keine Rückstände in den Motten nachgewiesen. Nach der Anwendung von Endosulfan im August und September konnte dieses auch in den Motten detektiert werden. Die Gehalte lagen im Bereich von 24,1-1855 µg/kg Fett bzw. 3,40-179 µg/kg Frischgewicht. Dass im November keine Rückstände mehr nachgewiesen wurden, könnte an der schnellen Metabolisierung und Ausscheidung von Endosulfan liegen (NAQVI und VAISHNAVI 1993). Oder es war bereits eine neue Generation von Motten entstanden, die nicht mehr von Endosulfanapplikationen betroffen wurde, da der Lebenszyklus nur 35-50 Tage dauert (vgl. Abb. 2-9). In der Parkzone wurden in keiner der untersuchten Proben Insektizide detektiert. Die Probenahmen erfolgten in der Nähe des Pendjarahotels, welches durch seine Lage ganz im Norden des Parks relativ weit von den Feldern der Jagd- und Landwirtschaftszone entfernt ist.

Endosulfan ist ein Insektizid mit Fraß- und Kontaktwirkung und wird von den Motten über die Körperoberfläche und die Nahrung aufgenommen. Studien zur Bestimmung der letalen Dosis von Endosulfan als Kontaktgift wurden mit *Helicoverpa punctigera* (Familie Noctuidae) durchgeführt (GUNNING und EASTON 1994). Der mittlere LD₅₀-Wert lag bei 1,1 µg/Raupe (im 3. Entwicklungsstadium). Studien zeigten, dass α-Endosulfan bei Insekten effektiver als β-Endosulfan wirkt und das Endosulfansulfat eine ähnlich toxische Wirkung wie die Ausgangssubstanz aufweist (GOEBEL ET AL. 1982).

Vergleich der Rückstandskonzentrationen in Motten und Fledermäusen

In den Motten wurden in den Jahren 2008 und 2009 Rückstände an Endosulfan nachgewiesen. In den Fledermäusen wurden dagegen 2008 Rückstände an Endosulfan und DDT detektiert, im Jahr 2009 nur noch DDT. Ein Vergleich der Rückstandskonzentrationen in Fledermäusen und Motten ist daher nur für Endosulfan für das Jahr 2008 möglich. Die detektierten Gehalte sind in Abb. 4-21 aufgezeigt.

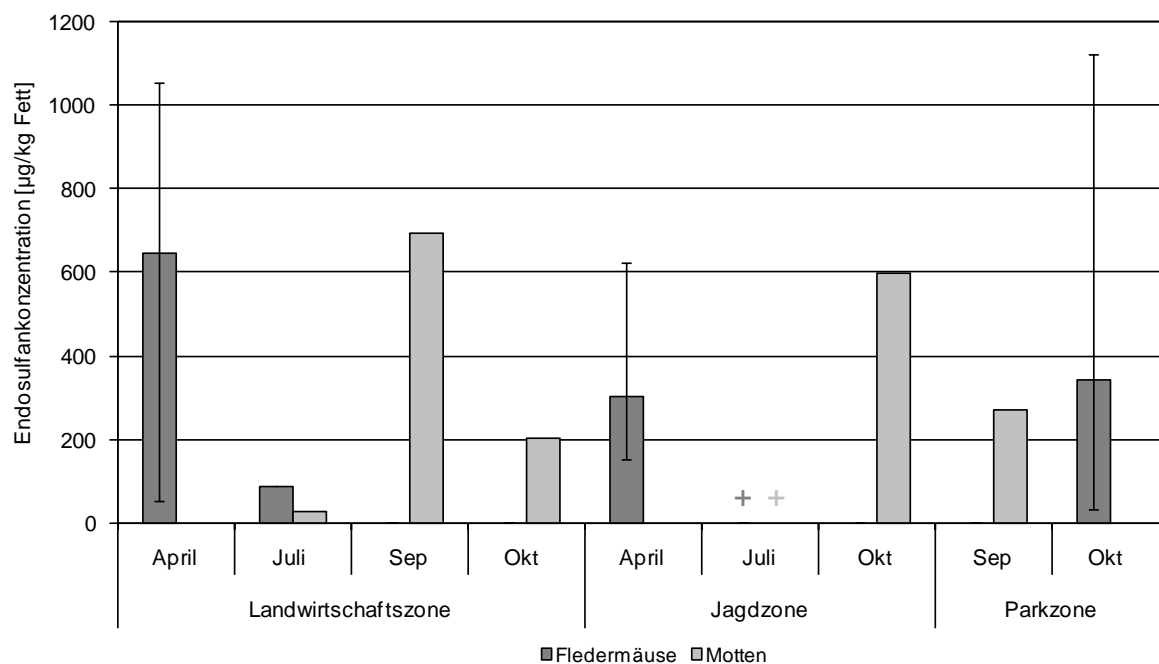


Abb. 4-21: Vergleich der Endosulfankonzentration (Summe aus α -, β -Endosulfan und Endosulfansulfat) in Fledermäusen und Motten aus dem Jahr 2008. Schwarze Linien: Spannweite.

Im April konnten nur Fledermäuse gesammelt werden, da die Motten erst mit Beginn der Regenzeit im Juni/Juli ausschwärmen. Im Juli wurde in Fledermäusen und Motten aus der Landwirtschaftszone Endosulfan detektiert, in der Jagdzone lagen die Endosulfanrückstände in beiden Organismenarten unter der Bestimmungsgrenze. Im September wurden in den Fledermäusen aus der Landwirtschafts- und Parkzone keine Endosulfanrückstände nachgewiesen. In den Motten die zur selben Zeit in der Landwirtschafts- und Parkzone gesammelt wurden, konnten hingegen Rückstände detektiert werden. Warum sich diese nicht in den Fledermäusen widerspiegeln, konnte nicht ermittelt werden. Am Ende der Baumwollsaison im Oktober wurden Fledermäuse in allen drei Zonen gesammelt, aber nur in Proben aus der Parkzone Endosulfanrückstände detektiert. In den zur gleichen Zeit in der Landwirtschafts- und Jagdzone gesammelten Motten wurden Endosulfanrückstände detektiert. Im Oktober 2008 fand aufgrund der falschen Einschätzung der Bedeutung der synchronen Probenahme seitens des Probenehmers leider keine Probenahme von Motten in der Parkzone statt. Da die Probenahmen nicht immer zur gleichen Zeit und am gleichen Ort stattfanden, ist ein direkter Vergleich der Konzentrationen in den Motten und den Fledermäusen nur bedingt möglich. Die vorhandenen Daten zeigen, dass zwischen den Endosulfan-Rückstandskonzentrationen der Motten und der Fledermäuse keine Korrelation besteht.

DDT hat ein sehr viel höheres Bioakkumulationspotential als Endosulfan. Dies zeigt sich in dem über 100fach höheren n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten von DDT mit $\log K_{OW} = 6,91$ (PPDB 2009) gegenüber dem von Endosulfan mit $\log K_{OW} = 4,74$ (α) bzw. $\log K_{OW} = 4,79$ (β) (TOMLIN 2006). In Motten spiegelt sich das unterschiedliche Bioakkumulationspotential von DDT und Endosulfan aufgrund ihres geringen Körpergewichts und ihrer kurzen Lebensdauer nicht wieder. Nehmen jedoch Fledermäuse gering kontaminierte Motten über einen langen Zeitraum auf, würde sich DDT wesentlich stärker als Endosulfan im Organismus akkumulieren (Faktor ca. 150). Nur über das sehr hohe Akkumulationspotential von DDT können die in den Fledermäusen detektierten DDT-Rückstände, die sich nicht in den Motten widerspiegeln, jedoch nicht erklärt werden. Auf der Grundlage dieser Annahmen kämen Motten nicht mehr als wesentliche Quelle für die Aufnahme von DDT durch die Fledermäuse in Frage. Generell gibt es für Fledermäuse drei Hauptwege um Insektizide zu akkumulieren: über Nahrung, über direkten Kontakt in ihren Quartieren bzw. Jagdgebieten und über die Muttermilch (MCWILLIAM 1994). Da als Nahrung neben den Motten eine Vielzahl weiterer Insekten in Frage kommt, könnten auch andere Insekten wie Mücken und Käfer eine mögliche Kontaminationsquelle darstellen.

4.4.2 Frösche und Kröten

Probenahmen von Fröschen und Kröten erfolgten 2008 und 2009 aus Tümpeln in der Landwirtschafts-, Jagd- und Parkzone der Pendjari-Region. Im Juni/Juli und September/Oktober 2008 wurden insgesamt 25 Amphibienproben gesammelt und auf Insektizidrückstände analysiert (Tab. 4-9). Das durchschnittliche Gewicht der gesammelten *Bufo maculatus*-Kröten lag bei $\bar{x} = 4,47$ g ($\sigma = 1,06$), das von *Phrynobatrachus latifrons* bei $\bar{x} = 1,04$ g ($\sigma = 0,12$). Der Fettgehalt der Kröten lag zwischen 3,1 und 39,4%, der der Frösche zwischen 5,1 und 43,3%. Die Schwankungsbreite in den Fettgehalten ist auf das sehr unterschiedliche Entwicklungsstadium der Tiere zurückzuführen.

Tab. 4-9: Probenahmeorte und Anzahl der Proben im Jahr 2008 aus der Landwirtschafts-, Jagd- und Parkzone.

Zone	Probenahmeort	Beschreibung	Probenahme von
Landwirtschaftszone	Tayacou 2	Baumwollfeld	2 x <i>Bufo</i> spp.; 3 x <i>Phrynobatrachus</i> spp.
	Tayacou 3	Baumwollfeld	1 x <i>Bufo</i> spp.
	Materi 1	Sorghumfeld	3 x <i>Bufo</i> spp.; 1 x <i>Phrynobatrachus</i> spp.
	Materi 2	Baumwollfeld	3 x <i>Bufo</i> spp.; 3 x <i>Phrynobatrachus</i> spp.
Jagdzone	Batia 1	Brache	1 x <i>Bufo</i> spp.
	Batia 2	Brache	1 x <i>Bufo</i> spp.; 1 x <i>Phrynobatrachus</i> spp.
	Mare Bori	Gewässerufer	2 x <i>Phrynobatrachus</i> spp.
Parkzone	Mare Bali 1	Gewässerufer	1 x <i>Bufo</i> spp.; 1 x <i>Phrynobatrachus</i> spp.
	Mare Bali 2	Gewässerufer	1 x <i>Bufo</i> spp.; 1 x <i>Phrynobatrachus</i> spp.

Von den insgesamt 16 in der Landwirtschaftszone gesammelten Proben wurden nur in einer Probe geringe Gehalte an α -Endosulfan (7,84 $\mu\text{g/kg}$ Fett bzw. 1,59 $\mu\text{g/kg}$ FG) und β -Endosulfan (6,05 $\mu\text{g/kg}$ Fett bzw. 1,22 $\mu\text{g/kg}$ FG) detektiert. Bei dieser Probe handelte es sich um zwei *Bufo maculatus*-Kröten, die im Juli 2008 in der Nähe eines Baumwollfeldes in Tayacou 2 gesammelt wurden. Bei einer weiteren Probe (*Phrynobatrachus latifrons*) vom gleichen Standort wurde nur α -Endosulfan unterhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. In keiner der fünf in der Jagdzone gesammelten Proben wurden Insektizidrückstände gefunden. Bei den vier in der Parkzone gesammelten Proben wurde nur in einer Probe α -Endosulfan (34,2 $\mu\text{g/kg}$ Fett bzw. 1,39 $\mu\text{g/kg}$ FG) detektiert. Dabei handelte es sich um zwei *Bufo maculatus*-Kröten, die im Uferbereich des Mare Bali (Probenahmeort 2) gesammelt wurden. Die geringen Rückstandskonzentrationen in den untersuchten Fröschen und Kröten sind zum einen darauf zurückzuführen, dass es sich nur bei drei der beprobten Standorte um Baumwollfelder handelt und der Aktionsradius der Tiere so gering ist, dass sie von weiter entfernten Insektizideinsätzen nicht betroffen sind. Zum anderen ist nicht sicher, ob auf diesen Feldern im Jahr 2008 Cotofan eingesetzt oder bereits durch die neue Insektizidformulierung Tihan ersetzt wurde. In Materi 2 wurde wahrscheinlich Cotofan eingesetzt, da die Bodenproben von diesem Standort Rückstände an Endosulfan aufwiesen (vgl. Abb. 4-25). Die Bodenprobe des Baumwollfeldes in Tayacou 2 wies dagegen keine Rückstände auf. Auf den Baumwollfeldern in Tayacou 3 wurden keine Bodenproben entnommen. DDT wurde in keiner Probe der Frösche und Kröten nachgewiesen. Allerdings wurden 2008 keine Amphibienproben in Dassari und Satiandiga gesammelt, Orte an denen die Belastung in den Fledermäusen am höchsten war.

Im Jahr 2009 wurden insgesamt 36 Amphibienproben gesammelt. Die Probenahmen in der Landwirtschafts- und Jagdzone fanden im Juli, September und November statt. In der Parkzone wurden Proben im Juli und September gesammelt, im November waren die Mare bereits ausgetrocknet und daher keine Probenahme mehr möglich. Das Gewicht der Proben aus jeweils mehreren Individuen von *Bufo maculatus* schwankte zwischen 1,5 und 34 g. Die Schwankungsbreite ist auf das sehr unterschiedliche Entwicklungsstadium der Kröten in den Proben zurückzuführen. In den Proben mit geringer Masse waren viele noch nicht ausgewachsene Exemplare enthalten. Die Fettgehalte der Kröten lagen zwischen 1,3 und 16%. Das durchschnittliche Gewicht der Proben von *Phrynobatrachus latifrons* lag bei 0,96 g, mit Fettgehalten zwischen 3,8 und 20%.

In vier Proben von *Bufo maculatus*, die in der Nähe eines Baumwollfeldes in Dassari gesammelt wurden, wurden DDT-Rückstände nachgewiesen (vgl. Abb. 4-22). Endosulfanrückstände wurden jedoch (wie bei den Fledermäusen) in keiner der

Amphibienproben aus dem Jahr 2009 detektiert. In den zwei im Juli in Dassari 2 gesammelten Proben wurde p,p'-DDT (29,7 und 15,9 µg/kg Fett) sowie p,p'-DDE (482 und 156 µg/kg Fett) detektiert. In einer Probe vom November (ebenfalls aus Dassari 2) wurden p,p'-DDT (166 µg/kg Fett), p,p'-DDE (3337 µg/kg Fett) und p,p'-DDD (13,4 µg/kg Fett) nachgewiesen. In einer weiteren Probe, gesammelt am gleichen Ort und gleichen Tag, wurde p,p'-DDE mit einer Konzentration von 40,0 µg/kg Fett detektiert. Die Tatsache, dass DDT in den Proben aus Dassari gefunden wurde, unterstützt die Vermutung eines lokalen Einsatzes von DDT in diesem Gebiet.

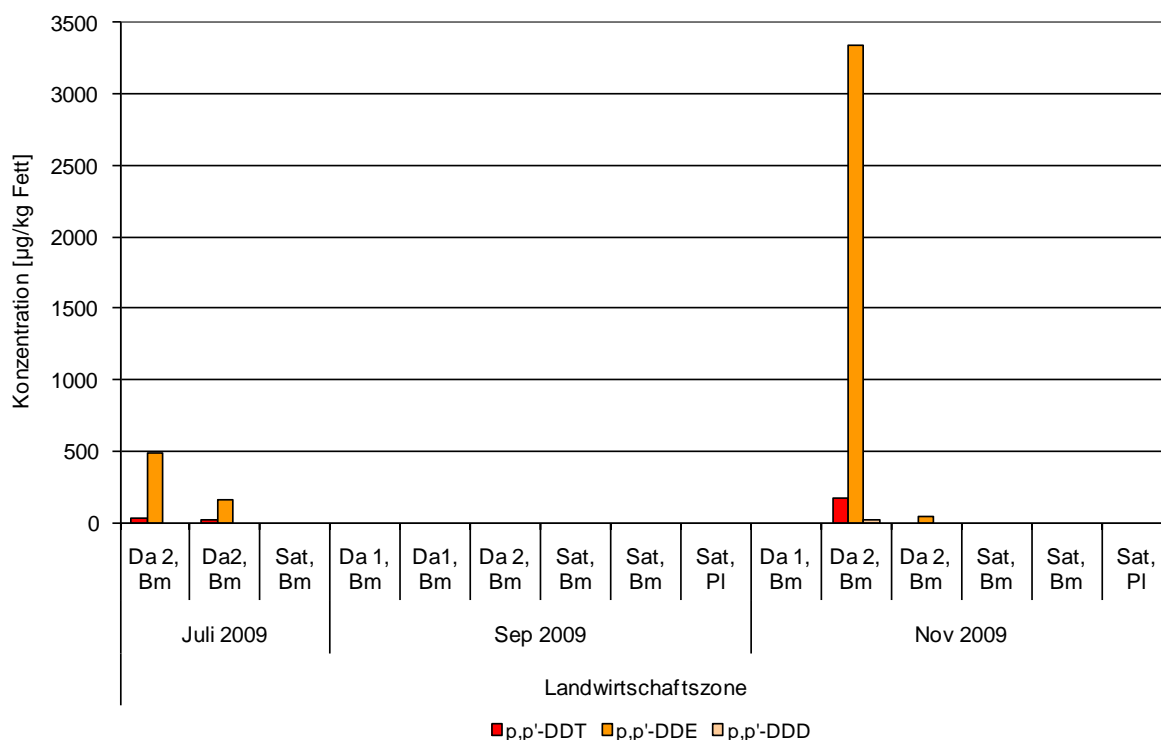


Abb. 4-22: DDT-Konzentrationen in µg/kg Fett in Amphibien aus der Landwirtschaftszone der Pendjari-Region im Jahr 2009. Bm: *Bufo maculatus*; PI: *Phrynobatrachus latifrons*; Da = Dassari, Sat = Satiandiga.

Da Insektizide als ein Grund für den weltweiten Rückgang der Amphibien diskutiert werden, wurden diese in zahlreichen Studien auf Insektizidrückstände untersucht (SCHMIDT 2007). JOFRÉ ET AL. (2008) fanden in verschiedenen Frosch- und Krötenarten, gesammelt an einem See in San Luis, Argentinien, Rückstände mehrerer Organochlorverbindungen (u.a. Chlordan, DDE/DDD, Endosulfan, HCH, Heptachlor). Endosulfan wurde in Konzentrationen von 11,0-1407 µg/kg Fett, p,p'-DDE mit 14,8-1330 µg/kg Fett und p,p'-DDD mit 15,2-1940 µg/kg Fett detektiert. Die Ausgangssubstanz DDT, die in Argentinien seit 1990 verboten ist, wurde jedoch in keiner der Proben nachgewiesen (JOFRÉ ET AL. 2008). Die Insektizidgehalte im Wasser des Sees waren positiv mit den Rückständen in den Amphibien korreliert. Für Endosulfan wurden Gehalte von 8,9 µg/L, für DDE von 1,3 µg/L und für DDD

von 7,7 µg/L im Wasser bestimmt. Die Rückstände waren gering und hatten keine letalen Wirkungen auf die Amphibien. SPARLING ET AL. (2001) untersuchten Königslaubfrösche (*Hyla regilla*) in den Sierra Mountains, einem durch Winddrift mit Insektiziden kontaminierten Gebiet in Kalifornien, auf Rückstände. In den Fröschen wurde neben Endosulfan (1-4,5 µg/kg FG) Rückstände von DDT (1-6,8 µg/kg FG), HCH, Chlorpyrifos und Diazinon detektiert. Es wird vermutet, dass die gefundenen Insektizide zusammen mit anderen Faktoren für den Rückgang der Amphibienpopulation in Kalifornien verantwortlich sind.

In dieser Arbeit wurden im Jahr 2008 nur in 3 von 25 und im Jahr 2009 in 4 von 36 Amphibienproben Rückstände detektiert. Endosulfan wurde lediglich in den drei Proben aus dem Jahr 2008 nachgewiesen, ein Jahr später wurde es in keiner Probe detektiert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Lebensraum der Amphibien keine bedeutende Kontaminationsquelle darstellt, denn die Tümpel waren trotz ihrer Lage in direkter Umgebung der Baumwollfelder mit Endosulfan nur gering belastet (vgl. Abb. 4-29). DDT wurde nur in Proben aus Dassari nachgewiesen, was die Vermutung unterstützt, dass der DDT-Einsatz im näheren Einzugsbereich von Dassari stattfand. Die Größenordnung der in den Fröschen und Kröten detektierten Rückstände an DDT ist nicht letal, könnte aber subletale Effekte hervorrufen. Zu den durch DDT und andere Organochlorverbindungen beobachteten subletalen Effekten gehören Gewichtsverluste, Hyperaktivität, verringerte Wachsamkeit und hormonelle Störungen (SPARLING 2010). Die Auswirkungen verschiedener Endosulfankonzentrationen auf die Entwicklung von *Bufo maculatus*-Kaulquappen wurden in ökotoxikologischen Experimenten untersucht (vgl. Abschnitt 4.6.1).

4.4.3 Ameisen und Termiten

Im Jahr 2008 wurden Termiten im Mai und Dezember gesammelt, Ameisen nur im Dezember. In keiner der Proben wurden insektizide Rückstände detektiert. Für die Termitenproben vom Mai 2008 ist dies zum einen darauf zurückzuführen, dass sie im Rahmen von anderen Forschungsarbeiten gesammelt wurden und die beprobten Hügel in der Landwirtschaftszone nicht auf oder neben einem Baumwollfeld lagen. Zum anderen war der Probenahmezeitpunkt noch vor dem Beginn der Baumwollsaison. Bei den Probenahmen in der Landwirtschaftszone im Dezember wurden auf den Feldern entweder keine Insektizide appliziert (Dassari, Materi 1) oder die Applikation lag bereits zwei Monate zurück (Materi 2 und Tayacou). In den im Dezember gleichzeitig gesammelten Bodenproben wurden im Boden eines Baumwollfeldes in Tayacou 1 geringe Endosulfanrückstände detektiert. Alle anderen Bodenproben waren rückstandsfrei (vgl. Abb. 4-25).

Im Jahr 2009 wurden Ameisen und Termiten im September und November in allen drei Zonen der Pendjari-Region gesammelt. In den Termiten aus der Landwirtschafts- und Jagdzone wurden Rückstände von α - und β -Endosulfan und dem Metaboliten Endosulfansulfat detektiert (Abb. 4-23). Bei Dassari 1 handelt es sich um ein Gebiet in der Nähe eines Tümpels ohne Insektizidkontakt. Die anderen Probenahmeorte (Dassari 2, Satiandiga, Batia 2 und 3) lagen direkt in Baumwollfeldern. Bei allen Standorten, in denen in den Termiten Endosulfanrückstände nachgewiesen wurden, spiegelten sich diese auch in den Bodenproben wider (vgl. Abb. 4-27). In den Septemberproben sind die Konzentrationen in Satiandiga im Boden und in Termiten höher als in Dassari. Die Konzentrationen in Batia 2 und Batia 3 lagen jeweils bei den Termiten- und Bodenproben im gleichen Bereich. In Termiten- und Bodenproben aus der Parkzone wurden keine Rückstände nachgewiesen.

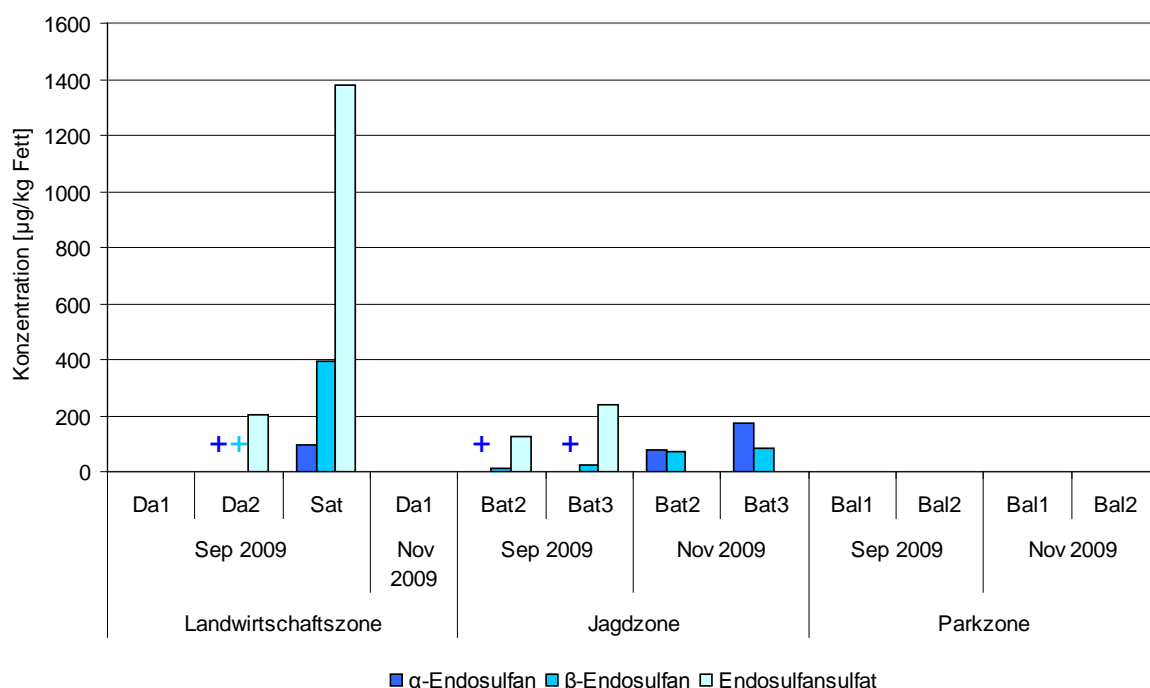


Abb. 4-23: Insektizidkonzentrationen in µg/kg Fett in Termiten aus den drei Zonen der Pendjari-Region im Jahr 2009. Da = Dassari, Sat = Satiandiga, Bat = Batia, Bal = Bali, +: Detektion unter der Bestimmungsgrenze.

In den Ameisen wurden Endosulfan und Endosulfansulfat in allen Proben von Baumwollfeldern aus der Jagdzone und in geringen Konzentrationen in zwei Proben aus der Landwirtschaftszone detektiert (vgl. Abb. 4-24). Wie bei den Termiten wurden auch in den Ameisen aus der Parkzone keine Rückstände nachgewiesen. Weshalb die Rückstände in den Ameisen von Feldern der Landwirtschaftszone im Vergleich zu den Termiten- und Bodenproben derselben Probenahmeorte viel niedriger sind, ist unklar. Möglicherweise lag das Nahrungsrevier der Ameisen hier jeweils außerhalb des Baumwollfeldes und der Kontakt zu den Insektiziden war dadurch gering. Ernteameisen, wie die hier gesammelten, legen bis

zu 200 m Strecke zurück, um ihre Nahrung zum Nest zu transportieren (KIRCHNER 2001). In der Jagdzone lagen die Konzentrationen an Endosulfan in den Ameisen und Termiten im gleichen Größenordnungsbereich.

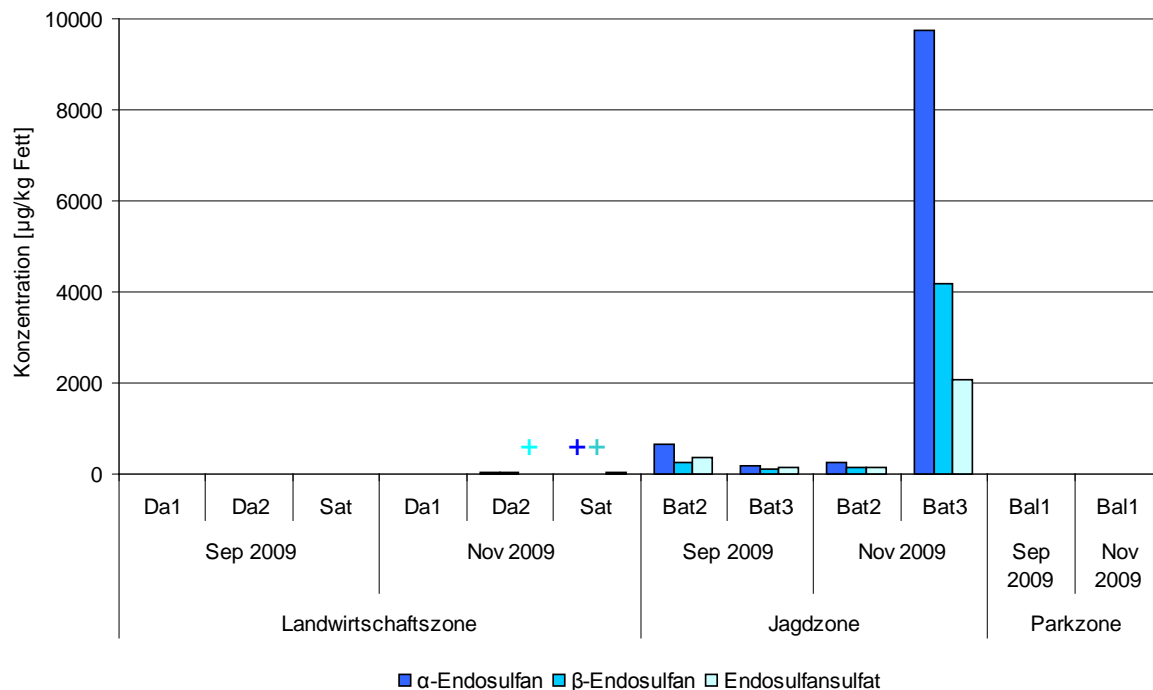


Abb. 4-24: Insektizidkonzentrationen in µg/kg Fett in Ameisen aus den drei Zonen der Pendjari-Region im Jahr 2009. Da = Dassari, Sat = Satiandiga, Bat = Batia, Bal = Bali, +: Detektion unter der Bestimmungsgrenze.

Die detektierten Rückstände in den Termiten und Ameisen lagen für α-Endosulfan (46,2-670 µg/kg Fett bzw. 1,38-20,7 µg/kg FG), β-Endosulfan (13,3-392 µg/kg Fett bzw. 0,21-7,78 µg/kg FG) und Endosulfansulfat (39,4-1382 µg/kg Fett bzw. 1,51-17,5 µg/kg FG) in ähnlichen Konzentrationsbereichen. Die Konzentrationen an Endosulfan (Summe α-, β-Endosulfan und Endosulfansulfat) aller Proben unterscheiden sich in den Ameisen und Termiten nicht signifikant voneinander ($p = 1,000$). Ausnahme bildet eine Ameisenprobe, gesammelt auf einem Baumwollfeld in Batia, mit einer weitaus höheren Gesamtendosulfankonzentration von 16,0 mg/kg Fett (549 µg/kg FG). Rückstände der während der dritten bis sechsten Applikation eingesetzten Organophosphate, Pyrethroide und Neonicotinoide wurden in den gesammelten Ameisen und Termiten nicht nachgewiesen. In den zur gleichen Zeit gesammelten Bodenproben wurden dagegen neben Endosulfan auch Chlorpyrifos detektiert (vgl. Abb. 4-28).

Endosulfan hat wie bei Motten auch auf Arthropoden Kontakt- und Fraßgiftwirkung. Während der Vergiftung kommt es beim Insekt zu einer Aktivitätssteigerung, die mit einer Erhöhung der Körpertemperatur und des Sauerstoffverbrauchs einhergeht. Das α -Isomer ist gegenüber dem β -Isomer das wirksamere Insektizid, was auf die unterschiedliche Durchdringungsrate der Insektenhaut zurückzuführen ist. Der Metabolit Endosulfansulfat hat etwa die gleiche Toxizität gegenüber Insekten wie β -Endosulfan (GOEBEL ET AL. 1982). GÖßWALD (1958) untersuchte die Kontakt- und Fraßgiftwirkung von Thiodan, einer emulgierbaren Formulierung mit 20% Endosulfan, gegenüber der Gelbhalstermit *Calotermes flavicollis*. Tests zur Kontaktwirkung zeigten, dass bei Konzentrationen von 0,2-0,05% Endosulfan (entsprechend 200-50 μ g AS pro 30 Tiere) alle Termiten innerhalb von vier Tagen tot bzw. im k.o.-Zustand waren. Die Fraßgiftwirkung von Endosulfan ist nicht ganz so ausgeprägt, hier überlebten 60% der Termiten über einen Zeitraum von 28 Tagen eine 0,2%ige Endosulfanlösung.

Versuche und Berechnungen haben gezeigt, dass bei einer Aufwandmenge von 1 kg AS/ha in kleinen Insekten etwa 29 mg AS/kg FG und in großen Insekten etwa 3 mg AS/kg FG an Rückständen zu erwarten sind (LINDER und JOERMANN 2001). Die Angaben beziehen sich auf eine direkte, gleichmäßige Besprühung des Insekts. Die in den Ameisen und Termiten aus der Pendjari-Region gefundenen Rückstände liegen weit darunter, was vor allem durch ihre Lebensweise zu erklären ist. Bei Ameisen liegt der Anteil derer, die außerhalb des Nestes anzutreffen und somit Schadstoffen direkt ausgesetzt sind, bei nur etwa 10% (FOLGARAIT 1998). Ähnlich ist es bei den Termiten, wo ein Großteil der Kolonie niemals den Hügel verlässt. Während der Probenahme wurden Ameisen und Termiten auch direkt von den Nestern bzw. Hügeln abgesammelt. Die Tiere hatten ihr Nest vielleicht noch nie verlassen und Insektizide nur über Nahrung, aber nicht durch direkten Kontakt aufgenommen.

Studien haben gezeigt, dass nicht nur Insektizide, sondern auch andere landwirtschaftliche Aktivitäten wie starke Beweidung, Bewässerung, Ackerbau oder Düngung die Biodiversität der Ameisen und ihre Koloniedichte beeinflussen (FOLGARAIT 1998). Welchen Einfluss Insektizidapplikationen auf Ameisen haben können, zeigten SUMMERLIN ET AL. (1977) in einer Studie. Sie untersuchten in zwei grasbedeckten Gebieten in Texas die Auswirkungen des Organochlorinsektizids Mirex als Spray-Applikation (1,4 kg AS/ha) zur Bekämpfung der Roten Feuerameise (*Solenopsis invicta*) und den gleichzeitigen Effekt auf vierzehn Nicht-Zielameisen. Innerhalb von zwei Wochen nach der Applikation von Mirex verschwanden hauptsächlich omnivore und räuberische Arten, nach acht Wochen wurden nur noch zwei Arten gefunden. Rückstände von Mirex wurden in fast allen Ameisen nachgewiesen und

lagen zwischen 0,07 und 6,81 mg/kg FG. Sieben Monate nach der Applikation besiedelten die Ameisen aller Arten das Gebiet erneut. Bei drei Arten war die Population ein Jahr später immer noch geringer als vor dem Einsatz von Mirex. Untersuchungen von GRACE ET AL. (1993) zeigten die Langzeitwirkung von verschiedenen Organochlorinsektiziden (Aldrin, Chlordan, DDT, Dieldrin und Heptachlor) auf die Termitenart *Coptotermes formosanus*. Tests mit kontaminierten Bodenproben zeigten, dass noch 24 Jahre nach der Applikation der Insektizide in Konzentrationen von 0,075-8,0% AS die Mortalität der den Böden ausgesetzten Termiten zwischen 34 und 100% lag. Dass die Auswirkungen von Applikationen auf Arthropoden vom eingesetzten Insektizid und der Ausbringungsmenge abhängig sind, zeigten Studien in Zimbabwe und Nigeria. Zur Bekämpfung der Tsetsefliege (*Glossina* spp.) in Zimbabwe wurden sehr geringe Mengen Endosulfan (14 g AS/ha) sechsmal hintereinander innerhalb von fünf Monaten appliziert. Es wurde keine Beeinträchtigung der Arthropodenfauna in Anzahl und Zusammensetzung festgestellt (COCKBILL 1979). Bei der Applikation von hohen Endosulfandosen (800 g AS/ha) zur Bekämpfung von *Glossina* spp. in Nigeria wurden dagegen hohe Mortalitätsraten von Arthropoden verzeichnet (KOEMAN ET AL. 1978). Im untersuchten Pendjari-Gebiet wird Endosulfan in Konzentrationen von 700 g AS/ha appliziert. Diese Konzentrationen können somit bei direktem Kontakt zu hohen Sterberaten der Ameisen oder Termiten führen.

Neben den Organochlorverbindungen können sich auch Organophosphorverbindungen, Pyrethroide und Neonicotinoide negativ auf Arthropoden auswirken. Einen signifikanten Rückgang der Population von Bodenarthropoden um 75% innerhalb der ersten vier Wochen nach Applikation des Organophosphats Fenitrothion (250 g AS/ha) wurde in Madagaskar beobachtet (PEVELING ET AL. 1999). Nach einem Jahr hatten sich mit Ausnahme einer Ameisenart alle Populationen wieder erholt. Die Auswirkungen von Chlorpyrifosapplikationen auf Termiten untersuchten DE SILVA ET AL. (2010). Konzentrationen von 0,6 kg AS/ha verursachten einen Rückgang der Termitenpopulation drei Monate nach Anwendung, Aufwandmengen von 4,4 und 8,8 kg AS/ha bewirkten diesen Rückgang bereits einen Monat nach der Ausbringung. Nach sechs Monaten hatte sich die Population wieder erholt und die Individuenzahl war die Gleiche wie vor der Chlorpyrifosanwendung. Die in der Pendjari-Region verwendeten Chlorpyrifoskonzentrationen lagen weit niedriger (0,2 kg AS/ha) und sollten keine negativen Einflüsse auf die Termiten haben. Aufwandmengen des Pyrethroids Deltamethrin (15 g AS/ha) wirkten sich nicht nachteilig auf die Termitenart *Coarctotermes clepsydra* aus. Aufgrund der raschen Wirksamkeit und der geringen Persistenz von Pyrethroiden werden nur jagende Arten den Insektiziden über einen kurzen Zeitraum ausgesetzt und die innerhalb der Kolonie lebenden Tiere sind kaum betroffen (PEVELING ET AL. 2003). Neonicotinoide werden aufgrund ihrer toxischen Wirkung gegenüber Termiten

zur Bekämpfung dieser eingesetzt. Acetamiprid ($LD_{50} = 0,02$ ng/Termite) hat eine stärkere Wirkung auf Termiten als Imidacloprid ($LD_{50} = 10,57$ ng/Termite). Allerdings hat Acetamiprid, wie auch die Pyrethroide, eine Repellent-Wirkung auf die Termiten, was bei ihrem Einsatz zu geringen Mortalitätsraten führt. Imidacloprid dagegen hat, wie andere Nitro-substituierte Neonicotinoide, keine Repellent-Wirkung (RUST und SARAN 2008). Während des Baumwollanbaus in der Pendjari-Region werden Imidacloprid (20 g AS/ha) und Acetamiprid (8 g AS/L) in sehr geringen Aufwandmengen verwendet, sodass keine negativen Auswirkungen auf die Arthropoden erwartet wurden.

4.5 Insektizidrückstände in Boden und Wasser

In Benin herrschen saure aluminiumreiche Böden mit tonreichen dichten Unterböden (sog. Fersiallite) vor (STURM 1993). Die Korngrößenanalysen der Böden zeigten, dass es sich um schluffige Sandböden handelt. Beispielhaft sei hier das Ergebnis der Korngrößenanalyse für den Boden vom Baumwollfeld in Dassari erwähnt: 57% Sand, 33% Schluff und 10% Ton. Der Wassergehalt in den Bodenproben ist gering und lag zwischen 0,2 und 6,9%. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Böden lag zwischen 0,63 und 2,17%. Werden Pflanzenschutzmittel ausgebracht, kommt es zur Kontamination des Bodens. Zum einen gelangt ein Teil der Ausbringungsmenge direkt auf die Bodenoberfläche, zum anderen gelangen die Insektizide zeitlich verzögert durch trockene und feuchte Deposition auf den Boden und durch Perkolation mit dem Niederschlag in tiefere Bodenschichten.

Im Jahr 2008 wurden Bodenproben in der Landwirtschafts-, der Jagd- und der Parkzone gesammelt. Baumwollfelder wurden in Tayacou 1 und 2 sowie in Materi 2 beprobt. Auf dem Feld in Tayacou 2 wurden keine Rückstände detektiert, auf den anderen beiden Feldern wurde Endosulfan nachgewiesen (Abb. 4-25). Die Bodenproben der direkt an die Baumwollfelder angrenzenden Tümpel in Tayacou 1 und Materi 2 wiesen ebenfalls Endosulfanrückstände auf, wobei die Konzentrationen jeweils höher als auf dem dazugehörigen Feld waren. Dies könnte dadurch verursacht worden sein, dass es direkt nach der Applikation des Insektizids zu einem Starkregenereignis kam, welches die Wirkstoffe in Richtung der Tümpel ausgewaschen hat. Die schnelle Metabolisierung zu Endosulfansulfat zeigt sich in den hohen Anteilen des Metaboliten (81%) in den Septemberproben von Materi 1. Weiterhin zu erkennen ist der geringe Anteil von α - im Verhältnis zu β -Endosulfan ($\alpha:\beta$ von 1:1 bis 1:11), obwohl das Verhältnis von α - zu β -Endosulfan in der Ausgangsformulierung bei 7:3 liegt. Die relative Zunahme von β -Endosulfan ist zum einen auf die höhere Volatilität von α -Endosulfan zurückzuführen (vgl. Dampfdruck und Henry-Konstante in Tab. 2-4). Für auf Baumwollfeldern appliziertes

α -Endosulfan wurde eine Volatilisation von bis zu 70% beobachtet (SUTHERLAND ET AL. 2004). Zum anderen ist die Halbwertszeit im Boden von α -Endosulfan (60 d) viel geringer als die von β -Endosulfan (800 d) (ATSDR 2000). Amphibien wurden in dem Tümpel in Tayacou 1 nicht gefunden. In Materi 2 wurden im Juli zwei und im September/Oktobre vier Amphibienproben gesammelt, aber in keiner dieser Proben Endosulfanrückstände nachgewiesen (vgl. Kap. 4.4.2). Auf dem Bio-Baumwollfeld in Dassari wurden keine Rückstände nachgewiesen, ebenso wenig in den Bodenproben der Jagdzone (Batia) und der Parkzone (Bali).

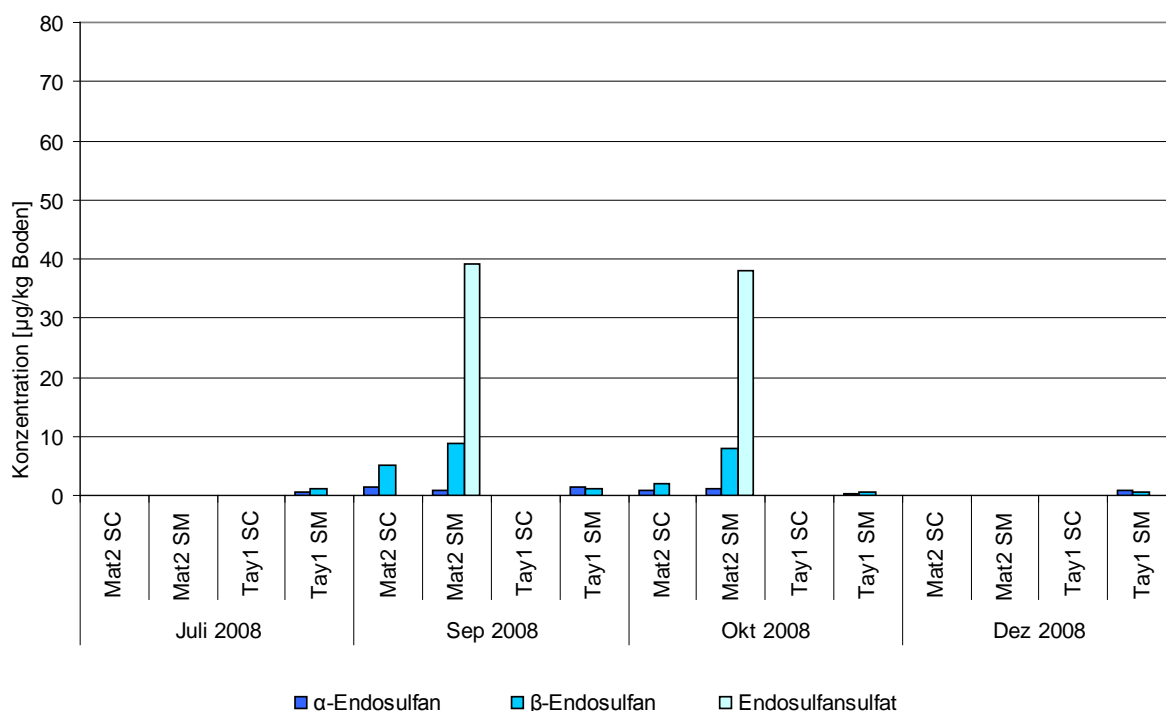


Abb. 4-25: Insektizidkonzentrationen in µg/kg_{TM} in Böden der Landwirtschaftszone der Pendjari-Region im Jahr 2008. Mat = Materi, Tay = Tayacou, SC = soil cotton (Boden vom Baumwollfeld), SM = soil mare (Boden um Tümpel).

Im Jahr 2009 wurden Bodenproben in allen drei Zonen der Pendjari-Region parallel zu den Nicht-Zielorganismen gesammelt. Im Juli wurden in keiner der Proben Rückstände nachgewiesen. Die ersten Insektizidapplikationen erfolgten aufgrund spät einsetzender Niederschläge auch erst im August bzw. September (vgl. Abb. 4-6 und Abb. 4-7) und spiegeln sich dann in den Proben aus den folgenden Monaten wider. In den Proben der Landwirtschaftszone (Dassari 2 und Satiandiga) wurde Endosulfan sowohl im Boden der Baumwollfelder als auch der angrenzenden Tümpel nachgewiesen (Abb. 4-26). In der Landwirtschaftszone waren die Gesamt-Endosulfankonzentrationen in den Böden der Baumwollfelder (33,2-101 µg/kg Boden) signifikant höher ($p = 0,029$) als die in den Tümpeln (1,09-26,7 µg/kg Boden). Dies ist nicht überraschend, da die Tümpel in der Regel nicht

direkt, sondern durch Abdrift oder Oberflächenabfluss mit Insektiziden kontaminiert werden. In den Bodenproben wird, wie in den Proben aus dem Jahr 2008, die relative Zunahme von β -Endosulfan durch die höhere Volatilität und geringere Halbwertszeit von α -Endosulfan deutlich. Am Probenahmeort Dassari 1 wurde ein großer Tümpel ohne direkten Kontakt zu einem Baumwollfeld beprobt. Die dort nachgewiesene Kontamination mit Endosulfan ist daher vermutlich auf das Reinigen von Spritzgeräten durch die Bauern zurückzuführen. In den Bodenproben der Jagdzone wurde auf den Flächen mit Baumwollanbau (Batia 2 und Batia 3) jeweils Endosulfan detektiert. Auch hier waren die Konzentrationen im Boden (44,7-148 $\mu\text{g/kg}$ Boden) direkt auf dem Feld signifikant höher ($p = 0,021$) als im Boden um die Tümpel (14,5-35,9 $\mu\text{g/kg}$ Boden). In den Proben vom Feld Batia 1, das 2009 brach lag und auf dem im Jahr zuvor Bio-Baumwolle angebaut wurde, wurden wie erwartet keine insektiziden Rückstände nachgewiesen. Vergleicht man die Proben von September und November eines Probenahmeortes miteinander, so wird deutlich, dass es zu einer Abnahme um den Faktor 10 von α - und β -Endosulfan im Verhältnis zu Endosulfansulfat kam (von etwa 2,2 auf 0,22). Dies zeigt die relativ schnelle Transformation der Ausgangssubstanzen zu Endosulfansulfat. In den Bodenproben aus der Parkzone (Bali 1 und Bali 2) wurden keine Rückstände der untersuchten Insektizide detektiert.

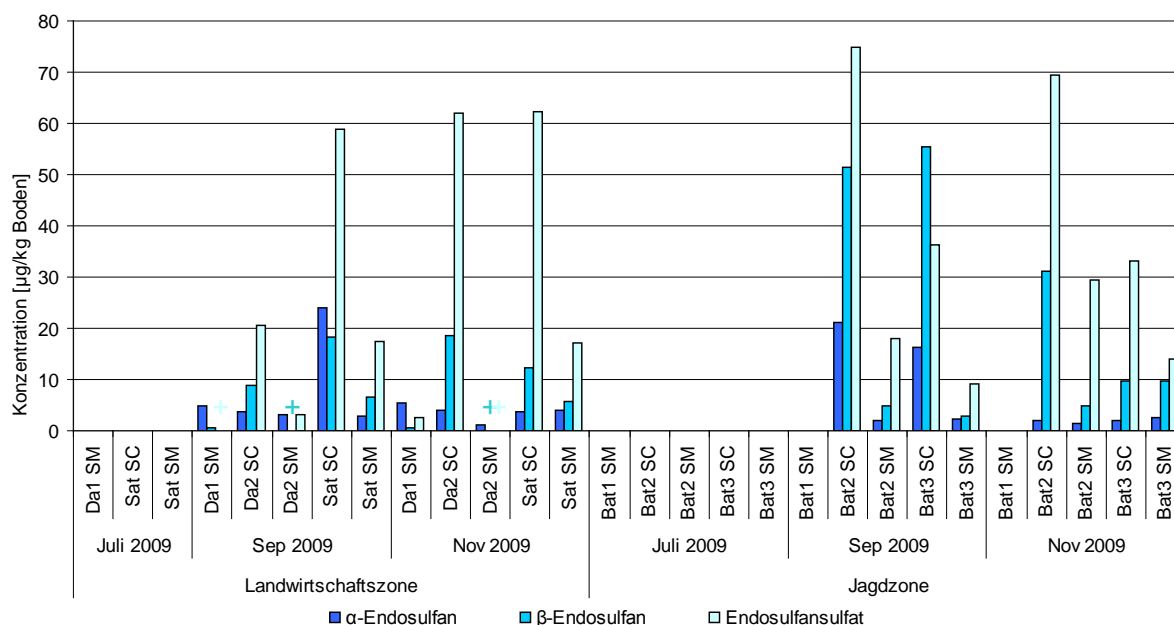


Abb. 4-26: Insektizidkonzentrationen in $\mu\text{g/kg}$ TM in Böden der Landwirtschafts- und Jagdzone der Pendjari-Region im Jahr 2009. Da = Dassari, Sat = Satiandiga, Bat = Batia, SC = soil cotton (Boden vom Baumwollfeld), SM = soil mare (Boden um Tümpel), +: Detektion unter der Bestimmungsgrenze.

Der Abbau eines Insektizids im Boden ist neben der applizierten Konzentration vom pH-Wert, dem Wassergehalt, der Temperatur, der mikrobiellen Aktivität und der

Sonneneinstrahlung abhängig. Die Rückstandsanalysen der Böden von Baumwollfeldern der Pendjari-Region zeigten nach der Applikation von Cotofan eine höhere Persistenz von β -Endosulfan gegenüber α -Endosulfan und die Bildung des Metaboliten Endosulfansulfat. Ähnliche Ergebnisse zum Verhalten von Endosulfan in subtropischen Böden zeigten Studien von BIAOU ET AL. (2003) und KATHPAL ET AL. (1997). BIAOU ET AL. (2003) untersuchten den Abbau von Endosulfan auf Baumwollfeldern im Nordwesten Benins. Eine halbe Stunde nach Applikation von 700 g AS/ha wurde im Boden eine Konzentration von 33 $\mu\text{g/kg}$ α -Endosulfan und 17 $\mu\text{g/kg}$ β -Endosulfan detektiert. Nach 72 h wurden für jedes Isomere etwa 14 $\mu\text{g/kg}$ nachgewiesen. Der Metabolit Endosulfansulfat hatte nach 72 h etwa eine Konzentration von 3 $\mu\text{g/kg}$ Boden. Den Verbleib von Endosulfan nach Applikation von 875 g AS/ha auf einem Baumwollfeld in Nordindien innerhalb eines Jahres untersuchten KATHPAL ET AL. (1997). Die Rückstandskonzentrationen von α -Endosulfan lagen sieben Tage nach Applikation bei 966 $\mu\text{g/kg}$, nach 14 Tagen bei 243 $\mu\text{g/kg}$ und nach 28 Tagen konnte es nicht mehr nachgewiesen werden. β -Endosulfan konnte noch nach 70 Tagen in einer Konzentration von 9 $\mu\text{g/kg}$ nachgewiesen werden. Der Metabolit Endosulfansulfat wurde erstmals sieben Tage nach Applikation in einer Konzentration von 666 $\mu\text{g/kg}$ detektiert und konnte nach 238 Tagen noch mit 34 $\mu\text{g/kg}$ nachgewiesen werden. Neben dem schnellen Abbau von Endosulfan zeigte die Studie, dass die Rückstände in den ersten 5 cm des Bodens zu finden sind. Darunter war der Boden nicht mit Endosulfan bzw. Endosulfansulfat (Nachweisgrenze 10 $\mu\text{g/kg}$) kontaminiert

Bodenarthropoden können durch ihren direkten Kontakt zum Boden Insektizide aufnehmen. Die detektierten Konzentrationen in Boden, Ameisen und Termiten aus der Landwirtschafts- und Jagdzone aus dem Jahr 2009 sind in Abb. 4-27 dargestellt. Die Rückstände von Endosulfan im Boden der Landwirtschafts- und Jagdzone spiegeln sich jeweils in den Rückständen der Ameisen und Termiten wider. Weder Ameisen und Termiten noch Boden aus der Parkzone waren mit Insektiziden kontaminiert. Aus der Abbildung erkennbar ist, dass die Konzentrationen in der Trockensubstanz der Bodenproben höher waren als die Konzentrationen in den entsprechenden Ameisen- und Termitenproben (bezogen auf ihr Frischgewicht). Ausnahme bildet die hoch kontaminierte Ameisenprobe aus Batia 3. Ein direkter Zusammenhang zwischen den Gehalten im Boden und in den Arthropoden ist jedoch nicht erkennbar.

Der Abbau von Endosulfan im Boden verläuft in zwei Phasen, jeweils als Reaktion erster Ordnung. In der ersten, ca. 28 Tage dauernden Phase, wird Endosulfan mit einer HWZ von 5,4 Tagen abgebaut. In der zweiten Phase geht der Abbau mit einer HWZ von 115 Tagen wesentlich langsamer (KATHPAL ET AL. 1997). Durch den schnellen Abbau von Endosulfan in

der ersten Phase sind Bodenarthropoden vor allem in der Zeit kurz nach der Applikation durch Kontakt mit dem Boden gefährdet. In der zweiten Phase sind die Konzentrationen im Boden so gering, dass er keine erhebliche Kontaminationsquelle mehr darstellt.

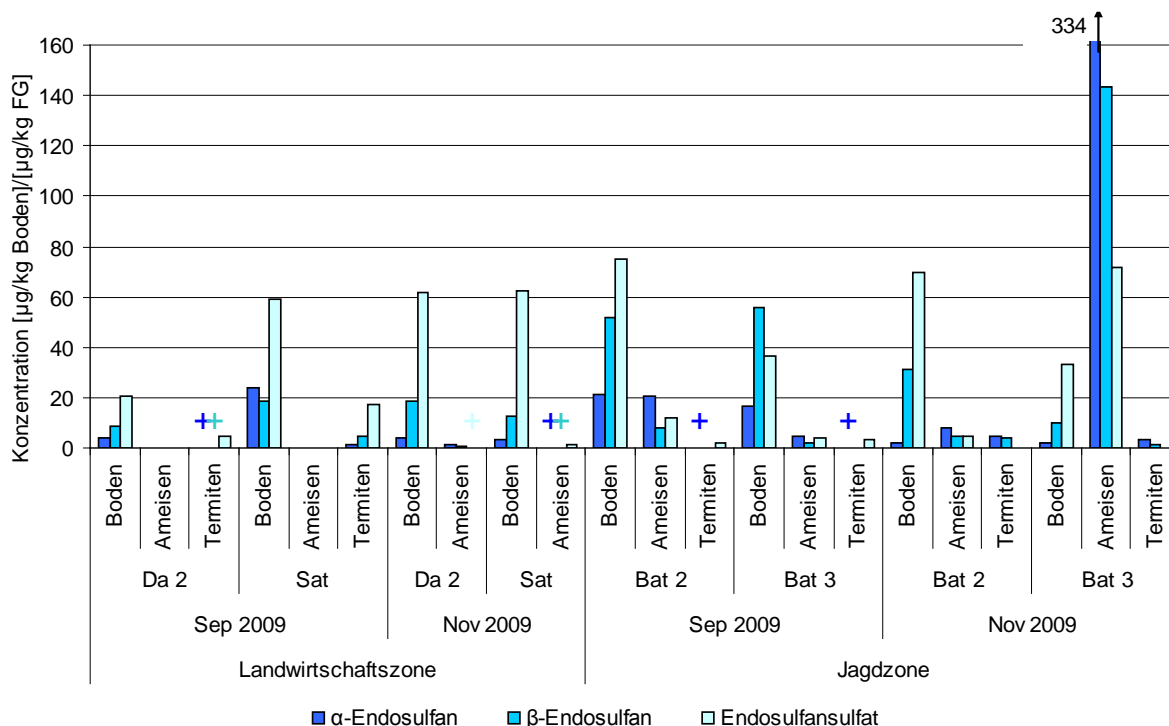


Abb. 4-27: Vergleich der Endosulfanrückstände in Boden, Ameisen und Termiten aus dem Jahr 2009, gesammelt in der Landwirtschafts- und Jagdzone. Da = Dassari, Sat = Satiandiga, Bat = Batia, +: Detektion unter der Bestimmungsgrenze.

Neben Endosulfan wurde in einigen Bodenproben Chlorpyrifos in Konzentrationen von 0,47-11,5 µg/kg Boden detektiert (Abb. 4-28). Dieses Organophosphat ist Wirkstoff der Insektizidformulierung Nurelle (200 g/L Chlorpyrifos), die im Baumwollanbau für die dritte und vierte Applikation verwendet wurde. Nurelle enthält als weiteren Wirkstoff Cypermethrin (36 g/L), das jedoch in keiner Bodenprobe nachgewiesen wurde (NG liegt bei 0,53 µg/kg Boden). Chlorpyrifos wird zur Bekämpfung von Termiten eingesetzt und wirkt schon in geringen Konzentrationen toxisch (vgl. Abschnitt 4.4.3). Es wurden jedoch keine Rückstände in den Termiten und Ameisen detektiert, was auf die vollständige und schnelle Metabolisierung in Insekten zurückzuführen ist (DOW AGROSCIENCES 2010). Im Boden wird Chlorpyrifos auf biotischem und abiotischem Weg abgebaut. Laborstudien zeigten, dass im basischen Milieu der abiotische Abbau von Chlorpyrifos durch Hydrolyse vorherrscht (BASKARAN ET AL. 1999). Ausgangskonzentration und Temperatur haben einen signifikanten Einfluss auf die Geschwindigkeit des Abbaus von Chlorpyrifos im Boden. Je höher die Temperatur, desto schneller ist der Abbau (RACKE ET AL. 1994). Den Einfluss der Ausgangskonzentration auf den Abbau untersuchten DE SILVA ET AL. (2010). Bei einer

Applikationsrate von 0,6 kg AS/ha waren nach einem Monat nur noch 6% (50 µg/kg Boden) der Ausgangskonzentration nachweisbar, bei 8,8 kg AS/ha dagegen noch 84% (entsprechend 7,5 mg/kg Boden). Nach drei Monaten wurde Chlorpyrifos in keiner der Bodenproben mehr detektiert. Damit liegt die HWZ von Chlorpyrifos im Boden zwischen 36 und 76 Tagen.

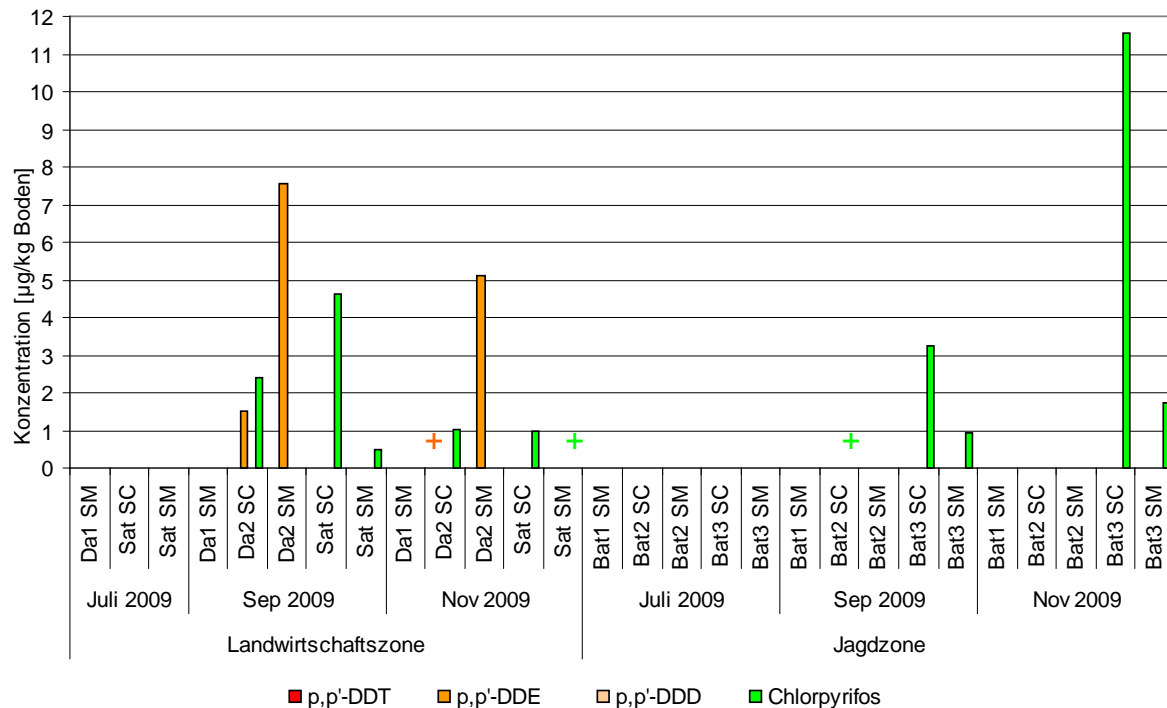


Abb. 4-28: Insektizidkonzentrationen in µg/kg_{TM} in Böden der Landwirtschafts- und Jagdzone der Pendjari-Region im Jahr 2009. Da = Dassari, Sat = Satiandiga, Bat = Batia, SC = soil coton (Boden vom Baumwollfeld), SM = soil mare (Boden um Tümpel), +: Detektion unter der Bestimmungsgrenze.

In Bodenproben des Baumwollfeldes und des angrenzenden Tümpels von Dassari 2 wurden neben Endosulfan auch geringe Rückstände von p,p'-DDE in Konzentrationen von 1,50-7,58 µg/kg Boden nachgewiesen. Die Ausgangssubstanz DDT wurde nicht detektiert, was dafür spricht, dass DDT auf diesem Feld nicht in diesem Jahr eingesetzt wurde. In den auf diesem Feld zur gleichen Zeit gesammelten Ameisen- und Termitenproben wurden keine Rückstände von DDT oder dessen Metaboliten gefunden. Die in Dassari gesammelten Amphibienproben waren allerdings mit p,p'-DDT und p,p'-DDE belastet (vgl. Abb. 4-22). Die Kontamination der Amphibien kann durch Nahrung oder über die Haut durch Kontakt mit Boden und Wasser entstanden sein. Die Halbwertszeit von DDT im Boden schwankt zwischen einigen Monaten in tropischen Regionen und einigen Jahren in den gemäßigten Breiten. Dabei wird DDT stark an organische Bodenbestandteilen adsorbiert ($K_{oc} = 151.000 \text{ mL/g}$). Durch mikrobielle Aktivitäten wird DDT unter aeroben Bedingungen hauptsächlich zu DDE und unter anaeroben Bedingungen zu DDD abgebaut

(ATSDR 2002). Studien in Arizona zeigten, dass Rückstände von DDT im Boden nach mehrjährigem Einsatz bei 0,54 mg/kg für p,p'-DDT und bei 0,92 mg/kg für DDE lagen. Nach dem Verbot der Anwendung ist die Konzentration im Boden nach 12 Jahren auf 0,10 mg/kg p,p'-DDT und auf 0,75 mg/kg DDE zurückgegangen (BUCK ET AL. 1983).

Den an die Baumwollfelder angrenzenden Tümpeln wurden zusätzlich Wasserproben entnommen. In keiner der im September und Oktober 2008 in der Pendjari-Region gesammelten Wasserproben wurden Rückstände der im Baumwollanbau eingesetzten Insektizide nachgewiesen. Im Jahr 2009 wurden Wasserproben aus den Tümpeln im Juli und September entnommen. Im November waren keine Probenahmen mehr möglich, da zu diesem Zeitpunkt bereits alle Tümpel ausgetrocknet waren. Die detektierten Rückstände in den Wasserproben 2009 sind in Abb. 4-29 dargestellt.

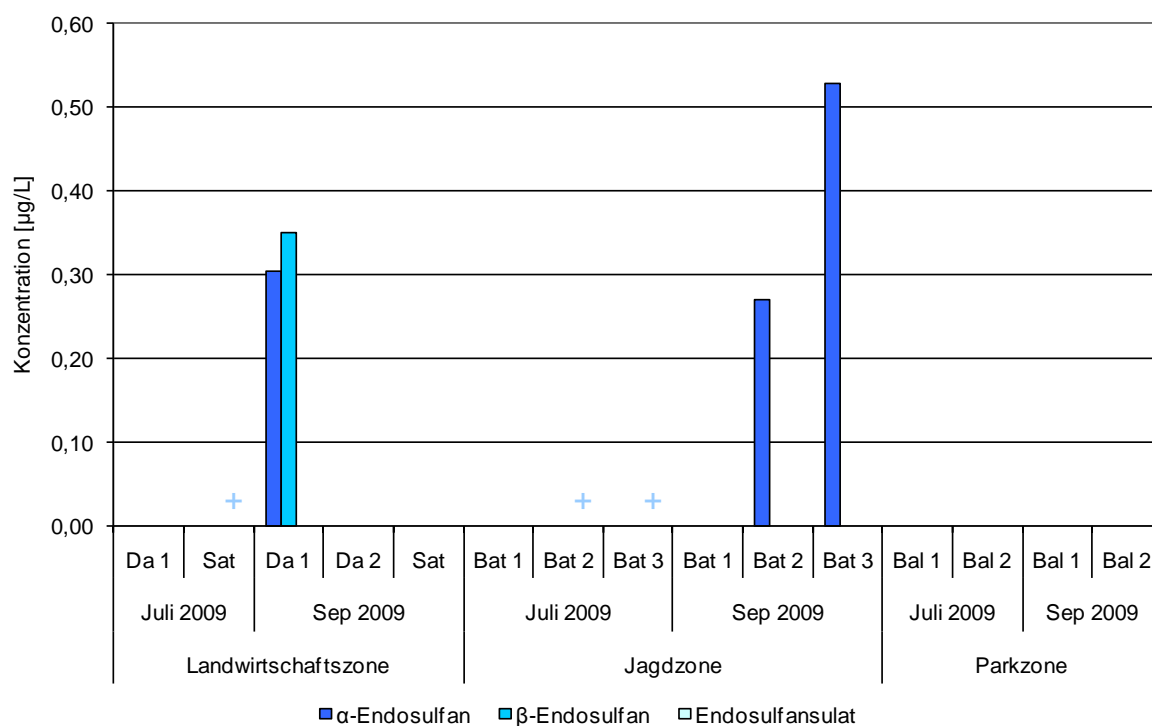


Abb. 4-29: Insektizidkonzentrationen in µg/L im Wasser der Tümpel der Landwirtschafts-, Jagd- und Parkzone der Pendjari-Region im Jahr 2009. Da = Dassari, Sat = Satiandiga, Bat = Batia, +: Detektion unter der Bestimmungsgrenze.

Bei der ersten Probenahme im Juli wurden auf den Baumwollfeldern noch keine Insektizide ausgebracht. Die Spuren von Endosulfansulfat (Bestimmungsgrenze: 0,1 µg/L) sind auf Applikationen aus dem Vorjahr zurückzuführen. Im September wurde in den Tümpelwässern der Baumwollfelder in Dassari 2 und Satiandiga kein Endosulfan nachgewiesen, obwohl der Boden um die Tümpel mit Endosulfanrückständen belastet war (vgl. Abb. 4-26). Grund könnte die Eliminierung von Endosulfan aus dem Wasser durch Sorption an Sedimente,

Hydrolyse, Volatilisation und Biodegradation sein. Zudem ist die Persistenz von Endosulfan im Boden höher als im Wasser. Die Halbwertszeit von Endosulfan im Wasser liegt zwischen ein und sechs Monaten, abhängig von Temperatur, pH-Wert und Sauerstoffgehalt (NAQVI und VAISHNAVI 1993). In einem nicht direkt an ein Baumwollfeld angrenzenden Tümpel in Dassari 1 dagegen konnten in den Wasserproben α - und β -Endosulfan nachgewiesen werden. Hier wurden auch schon im Boden, der den Tümpel umgibt, Endosulfanrückstände detektiert. Diese Kontamination könnte auf trockene und nasse Deposition zurückzuführen sein, auch könnte ein Bauer dort Spritzreste entsorgt oder seine Spritzgeräte gereinigt haben. Die Tümpel in Batia 2 und 3 sind nur mit α -Endosulfan belastet, β -Endosulfan konnte nicht detektiert werden. Dies liegt daran, dass das α -Isomer im Wasser stabiler ist als das β -Isomer und sich damit relativ anreichert (SUTHERLAND ET AL. 2004). Alle Wasserproben aus der Parkzone waren wie die dazugehörigen Bodenproben nicht belastet.

Insgesamt wiesen nur drei Wasserproben detektierbare Rückstände an Endosulfan auf. Die detektierten Konzentrationen lagen unter den letalen Endosulfankonzentrationen für Amphibien (LC_{50} -Wert: 1,3 und 120 $\mu\text{g/L}$; JONES ET AL. 2009a). Die durchgeführten Wirkungstests mit *Bufo maculatus*-Kaulquappen zeigten, dass diese Konzentrationen auch bei den Kaulquappen keine letalen Wirkungen haben (vgl. Abschnitt 4.6.1). Die geringe Belastung der an die Baumwollfelder angrenzenden Tümpel spiegelt sich auch in der geringen Rückstandsbelastung der Amphibien, die diese Tümpel als Lebensraum nutzen, wider.

4.6 Ökotoxikologische Tests

4.6.1 Wirkungstests mit der Krötenart *Bufo maculatus*

Zur Ermittlung der Auswirkungen der im Baumwollanbau eingesetzten Insektizide Cotofan und Tihan wurden mit den Kaulquappen der im Projektgebiet weit verbreiteten Krötenspezies *Bufo maculatus* ökotoxikologische Experimente durchgeführt. Während des Versuchs wurden frisch geschlüpfte Kaulquappen bis zur Metamorphose bzw. bis zum Tod in mit Wasser verdünnten Insektizidlösungen gehalten. Die Anfangskonzentrationen der Formulierungen Cotofan (Wirkstoff Endosulfan) und Tihan (Wirkstoffe Flubendiamid und Spirotetramat) betrugen 1, 10 und 100 $\mu\text{g/L}$. Diese Konzentrationen stellen realistische Werte dar, die durch direkte Applikation, Abdrift oder Oberflächenabfluss von Insektiziden in den Habitaten der Amphibien vorkommen können (PETERSON und BATLEY 1993; KENNEDY ET AL. 2001; ROSE ET AL. 2006). Teilweise können noch höhere Konzentrationen auftreten. So fand WAN (1989) im Grabenwasser um mit Endosulfan besprühte Felder 30 min nach der Applikation Konzentrationen von 1530 $\mu\text{g/L}$. Das Wasser, in denen die Kaulquappen

gehalten wurden, wurde nicht gewechselt, um einen einmaligen Insektizideintrag zu simulieren, da eine gleichbleibende Endosulfankonzentration nicht der Anwendungspraxis im Untersuchungsgebiet entsprechen würde.

Wasserparameter

Über den gesamten Versuchszeitraum wurden mit Hilfe eines Handmessgerätes Wassertemperatur, pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit (EC) in den Wannen gemessen. Die ermittelten Parameter sind in Tab. 4-10 zusammengefasst.

Tab. 4-10: Über den Versuchszeitraum gemessene mittlere Temperatur, pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit des Wassers in den Versuchswannen.

Versuchswannen		T ± σ [°C]	pH ± σ [-]	EC ± σ [µS/cm]
Cotofan	Kontrolle	26,3 ± 0,4	8,22 ± 0,59	53 ± 19
	0,001 mg/L	26,3 ± 0,3	8,27 ± 0,52	60 ± 12
	0,01 mg/L	26,1 ± 0,3	8,35 ± 0,49	58 ± 11
	0,1 mg/L	26,2 ± 0,4	8,52 ± 0,47	51 ± 13
Tihan	0,001 mg/L	26,0 ± 0,2	8,33 ± 0,55	54 ± 12
	0,01 mg/L	26,1 ± 0,3	8,38 ± 0,54	57 ± 10
	0,1 mg/L	26,0 ± 0,4	8,37 ± 0,56	57 ± 10

Die Temperatur lag im Mittel bei 26,2 °C und unterschied sich für die verschiedenen Konzentrationsstufen ($p = 0,468$) und über den Versuchszeitraum ($p = 0,195$) nicht signifikant voneinander. Der pH-Wert war leicht basisch und in allen Konzentrationsstufen ($p = 0,944$) nicht signifikant voneinander verschieden. Er stieg jedoch über den Versuchszeitraum von 7,73 auf 8,87 signifikant an ($p < 0,001$). Dies ist vor allem auf die gelösten Bestandteile der Ausscheidungen der Kaulquappen zurückzuführen, da die festen Ausscheidungen regelmäßig mit einer Pipette entfernt wurden. Aus der Literatur ist bekannt, dass pH-Werte unter 5 einen negativen Einfluss auf die Entwicklung der Kaulquappen haben (FREDA 1986). Von den leicht basischen pH-Werten im Experiment, die auch in den Kontrollen gemessen wurden, sollten keine nachteiligen Effekte auf die Kaulquappen erfolgt sein. Die elektrische Leitfähigkeit unterschied sich in den verschiedenen Konzentrationsstufen nicht signifikant ($p = 0,555$), stieg jedoch innerhalb des Versuchszeitraumes signifikant ($p < 0,001$) von 39,5 auf 62,0 µS/cm an. Auch dieser Anstieg ist im Wesentlichen auf Ausscheidungen der Kaulquappen zurückzuführen. Temperatur, pH-Wert und Leitfähigkeit in den Versuchswannen waren den von *Bufo maculatus* als Laichgewässer genutzten Tümpeln sehr ähnlich und stellten die natürlichen Lebensbedingungen gut nach.

Weiterhin wurden in den Versuchswannen Wasserinhaltsstoffe bestimmt. Die Gehalte der Ammonium-Ionen (0,16 mg/L), Nitrat-Ionen (3 mg/L), Nitrit-Ionen (0,01 mg/L), Chlor (< 0,1 mg/L) und der Gesamthärte (1,64 °dH) waren alle sehr niedrig und zeigten keine

Veränderung über den Versuchszeitraum. Der Ammoniumgehalt kann durch Zersetzung von tierischen und pflanzlichen Substanzen steigen, durch das tägliche Entfernen von Kot- und Futterresten konnte er jedoch über den gesamten Zeitraum stabil gehalten werden. Nitrat- und Nitrit-Ionen sind in geringen Konzentrationen in Oberflächenwasser vorhanden und lagen bei dem eingesetzten Wasser im üblichen Konzentrationsbereich. Die Gesamthärte von Wasser basiert auf dem Gehalt von Calcium- und Magnesium-Ionen und ist von den geologischen Gegebenheiten abhängig. Regenwasser, wie das hier eingesetzte, zeichnet sich durch eine geringe Härte aus. Die Analyse der im Wasser enthaltenen Kationen zeigte über den Versuchszeitraum eine Abnahme der Konzentrationen an Fe (0,18 mg/L auf 0,10 mg/L) und Mg (0,86 mg/L auf 0,21 mg/L). Die Gehalte von Ca (6,9 mg/L auf 10,2 mg/L), K (0,48 mg/L auf 1,7 mg/L) und Na (0,41 mg/L auf 1,8 mg/L) stiegen dagegen leicht an. Die Schwankungen in den Ionengehalten können durch das regelmäßige Nachfüllen der Wannen mit Regenwasser, die Gabe von Futter sowie durch Staubeintrag verursacht worden sein. Lediglich bei Aluminium kam es, durch Ablösen von Al aus der Wanne, zu einer signifikanten Erhöhung ($p = 0,001$) von 0,25 mg/L auf 4,9 mg/L. Aus der Literatur ist bekannt, dass Aluminium toxische Effekte auf Kaulquappen haben kann. Die Toxizität von Aluminium ist von vielen Faktoren wie Härte, pH und gelöstem organischem Kohlenstoffgehalt des Wassers sowie Entwicklungsstadium und Amphibienspezies abhängig (FREDA 1991). Da in den Kontrollwannen keine letalen Effekte oder Verhaltensänderungen aufgetreten sind, kann davon ausgegangen werden, dass die gemessenen Al-Konzentrationen keinen Einfluss auf die Kaulquappen hatten.

Abbau der Wirkstoffe im Wasser

Während des Versuches wurde der Konzentrationsabbau von Endosulfan in den Wannen bestimmt. Dieser verlief sehr schnell, was hauptsächlich auf die hohen Temperaturen (Wassertemperatur 26,2 °C und Lufttemperatur 27,4 °C) zurückzuführen ist. Die Konzentration an Endosulfan nahm in den ersten 24 h um ca. 80% ab. Nach 72 h lagen nur noch 2% und nach 28 Tagen, am Ende des Versuchs, weniger als 0,5% der Ausgangssubstanz vor. Ursachen für die Konzentrationsabnahme von Endosulfan im Wasser sind Hydrolyse, Volatilisation und Biodegradation. Die Abbaurate von Endosulfan durch Hydrolyse nimmt mit steigender Temperatur und pH-Wert stark zu. Im alkalischen Bereich (pH 8,5) wird Endosulfan bei Raumtemperatur durch Hydrolyse mit einer Halbwertszeit von 3,6 Tagen (α -Endosulfan) bzw. 1,7 Tagen (β -Endosulfan) abgebaut. Weiterhin entstehen Verluste von Endosulfan durch Volatilisation von Oberflächen, wobei der Verlust nach 24 h bei α -Endosulfan ca. 17% und bei β -Endosulfan nur 2-5% beträgt (PETERSON und BATLEY 1993).

Die in der Insektizidformulierung Tihan enthaltenen Wirkstoffe Flubendiamid und Spirotetramat wurden ebenfalls schnell im Wasser abgebaut. Während der ökotoxikologischen Experimente nahm die Konzentration von Spirotetramat um 20% und die von Flubendiamid um 85% innerhalb von 24 h ab. Nach 72 h waren von beiden Ausgangssubstanzen nur noch ca. 10% nachweisbar und am Ende des Versuchs lag weniger als 1% vor. Der Hauptabbauweg von Spirotetramat durch Hydrolyse ist von der Temperatur und dem pH-Wert abhängig. Die hydrolytische HWZ bei 20 °C beträgt bei pH 7 ca. 13 d, bei pH 9 ist sie kleiner als ein Tag (BABCZINSKI und HELLPOINTNER 2008). Flubendiamid ist relativ hydrolysestabil und wird im Wasser hauptsächlich durch Photolyse mit einer HWZ von 5,5 d abgebaut. Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks und der niedrigen Henry Konstante (vgl. Tab. 2-4) ist die Volatilisation von Flubendiamid von Wasser- und Bodenoberflächen gering (TOMLIN 2006).

Überlebensrate und Aktivität der Kaulquappen

Die je 25 Kaulquappen pro Konzentrationsstufe überlebten in der Kontrolle, in allen Tihan-Lösungen (0,1; 0,01; 0,001 mg/L) und den beiden niedrigeren Cotofan-Lösungen (0,01 und 0,001 mg/L) bis zur Metamorphose. In der höchsten Konzentrationsstufe des Cotofans (0,1 mg/L) war über den Versuchszeitraum eine hohe Sterberate von 76% zu verzeichnen (vgl. Tab. 4-11). Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch BERRILL ET AL. (1998) für Kaulquappen von *Bufo americanus* und BRUNELLI ET AL. (2009) für *Bufo bufo* Kaulquappen. BERRILL ET AL. (1998) setzten frisch geschlüpfte Kaulquappen verschiedenen Endosulfankonzentrationen über 7 Tage aus. Bei einer Konzentration von 0,108 mg/L Endosulfan verendeten 30%, bei geringerer Endosulfankonzentration (0,043 mg/L) überlebten alle Versuchstiere ohne Anzeichen subletaler Effekte. BRUNELLI ET AL. (2009) hielten Kaulquappen über einen Zeitraum von 48 Tagen in verschiedenen Endosulfankonzentrationen. Gehalte von 0,05 mg/L führten zu einer Mortalität von 53%, bei 0,1 mg/L lag die Mortalität bei 97%.

Tab. 4-11: Anzahl überlebender Kaulquappen über den Versuchszeitraum von 28 Tagen. Je Konzentrationsstufe wurden 25 Kaulquappen in die Wannen gesetzt.

Versuchswannen		Anzahl überlebender Kaulquappen						
		Tag 0	Tag 1	Tag 2	Tag 3	Tag 5	Tag 9	Tag 28
Cotofan	Kontrolle	25	25	25	25	25	25	25
	0,001 mg/L	25	25	25	25	25	25	25
	0,01 mg/L	25	25	25	25	25	25	25
	0,1 mg/L	25	18	12	10	7	6	6
Tihan	0,001 mg/L	25	25	25	25	25	25	25
	0,01 mg/L	25	25	25	25	25	25	25
	0,1 mg/L	25	25	25	25	25	25	25

Über den gesamten Versuchszeitraum wurde die Aktivität der Kaulquappen d.h. ihre Schwimmfreudigkeit beobachtet. Natürlicherweise nimmt diese mit zunehmender Ausbildung der Gliedmaßen ab. In Abb. 4-30 ist sie bei den verschiedenen Konzentrationen an unterschiedlichen Tagen dargestellt. Der H-Test von KRUSKAL & WALLIS zeigte am Tag 1 sehr signifikante Unterschiede ($p = 0,003$) in der Aktivität der Kaulquappen in den unterschiedlichen Wannen. Der Post-Hoc-Mehrfachvergleich nach Bonferroni zeigte, dass signifikante Unterschiede zwischen der Kontrolle und 0,01 mg/L Cotofan ($p = 0,023$) sowie zwischen der Kontrolle und 0,1 mg/L Cotofan ($p = 0,006$) vorliegen. Die Schwimmaktivität der Kaulquappen aller anderer Konzentrationsstufen unterschied sich nicht signifikant voneinander. Weiterhin wurden direkt sichtbare Unterschiede bei den Schwimmbewegungen der Kaulquappen beobachtet. Beim Einsetzen der Tiere in die Wanne mit 0,01 mg/L Cotofan zeigten einige Kaulquappen kreisende Bewegungen um die eigene Achse und in der Wanne mit 0,1 mg/L Cotofan zeigten alle Kaulquappen diese auffällige Kreisbewegung. Nach zwei Tagen wiesen alle überlebenden Tiere in diesen Wannen wieder ein normales Schwimmverhalten auf. Dies ist wahrscheinlich auf den schnellen Konzentrationsabbau der Insektizide im Wasser zurückzuführen. Die Endosulfankonzentration war bereits nach 24 h auf 20% der Ausgangskonzentration zurückgegangen. Der Post-Hoc-Test zeigte weiterhin, dass sich die Aktivitäten der Kaulquappen in den verschiedenen Wannen an Tag 7 ($p = 0,325$) und an Tag 17 ($p = 0,314$) nicht mehr signifikant voneinander unterschieden.

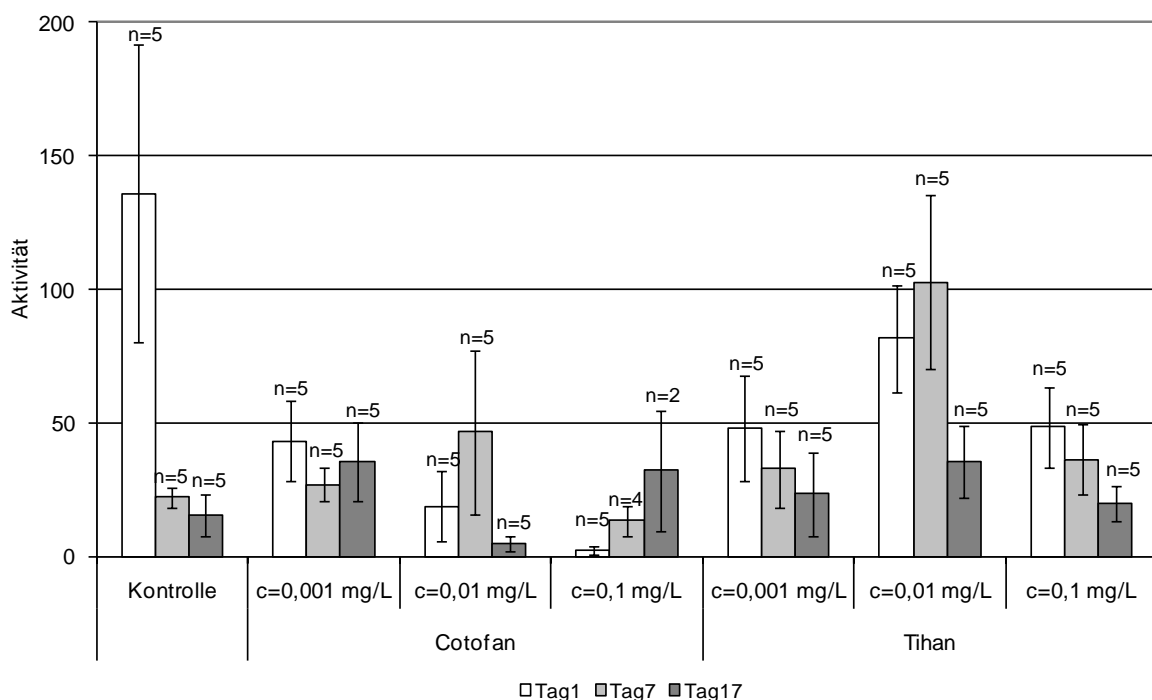


Abb. 4-30: Aktivität der Kaulquappen an den Tagen 1, 7 und 17 des Experiments (gemessen als Häufigkeit der Überquerung eines Rasters) n: Anzahl der Kaulquappen; schwarze Linien: Standardabweichung.

Zeitpunkt und Größe der Kaulquappen bei Metamorphose

Während des Versuchszeitraumes bildeten die Kaulquappen etwa an Tag 12 die Hinterbeine und etwa an Tag 20 die Vorderbeine aus. Der genaue Zeitpunkt der Ausbildung der Gliedmaßen ist in Abb. 4-31 dargestellt. Wie ersichtlich, bildeten die Kaulquappen in der höchsten Cotofan-Konzentration ihre Hinterbeine etwas später aus als die Kaulquappen der übrigen Gruppen. Der Unterschied ist jedoch nicht signifikant ($p = 0,593$). Die Zeitspanne, die zur Ausbildung der vorderen Extremitäten benötigt wurde, unterscheidet sich bei den Kaulquappen in den verschiedenen Konzentrationsstufen (Cotofan mit $p = 0,904$ und Tihan mit $p = 0,699$) und den drei Ansätzen von Cotofan, Tihan und Kontrolle ($p = 0,846$) nicht.

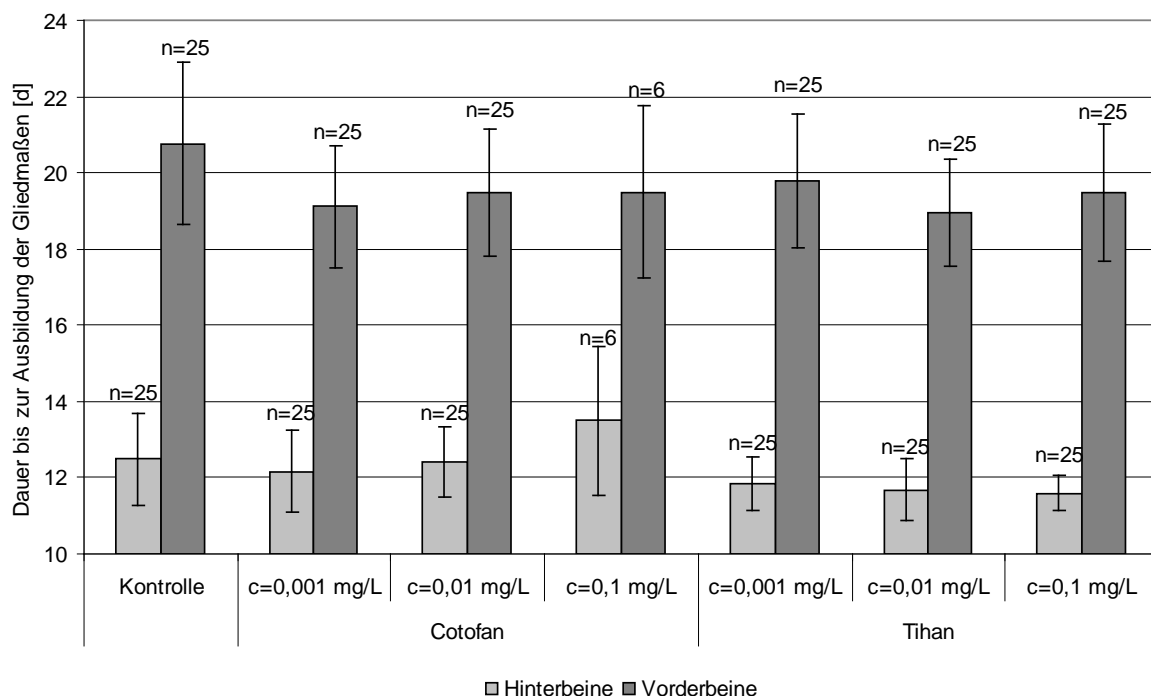


Abb. 4-31: Zeitpunkt der Ausbildung der Gliedmaßen der *Bufo maculatus* Kaulquappen während der Versuchsdauer von 28 Tagen. n: Anzahl der Kaulquappen; schwarze Linien: Standardabweichung.

Die Wachstumsrate der Kaulquappen betrug zu ca. 8 mg/d und bei Vollendung der Metamorphose hatten sie ein durchschnittliches Gewicht von 148 mg. Aus Abb. 4-32 ist ersichtlich, dass das Gewicht der Kaulquappen aus der Versuchswanne mit der höchsten Cotofankonzentration (0,1 mg/L) etwas niedriger war als in den anderen Wannen. Diese Differenz ist jedoch statistisch nicht signifikant ($p = 0,975$). Innerhalb der Konzentrationsstufen des Cotofans ($p = 0,186$) und Tihans ($p = 0,472$) ist der Gewichtsunterschied nicht signifikant. Und es traten keine signifikanten Unterschiede in der Wachstumsrate der Kaulquappen in den unterschiedlichen Konzentrationen ($p = 0,641$) auf.

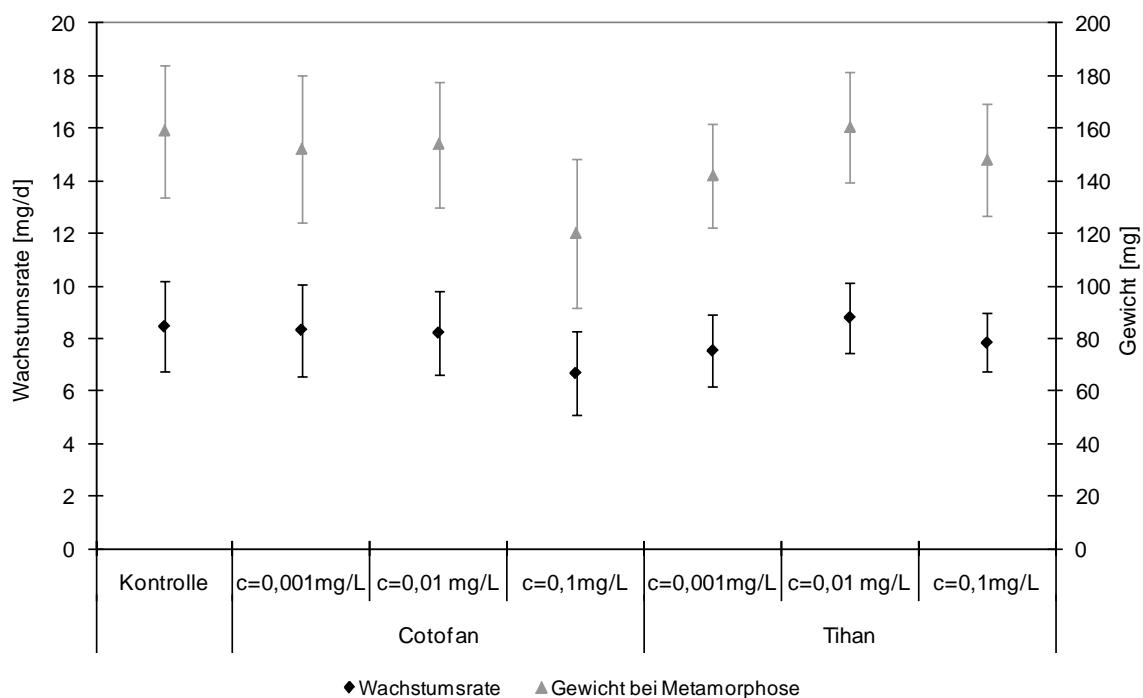


Abb. 4-32: Wachstumsrate und Gewicht der Kaulquappen zum Zeitpunkt der Metamorphose.
Linien: Standardabweichung.

Rumpf- und Schwanzlänge der Kaulquappen zum Zeitpunkt der Metamorphose sind in Abb. 4-33 dargestellt. Der relativ geringe numerische Unterschied in der Rumpflänge (0,80-1,2 cm) der Kaulquappen bei den verschiedenen Konzentrationen ist statistisch nicht signifikant ($p = 0,384$). Die Schwanzlänge der Kaulquappen dagegen unterscheidet sich in den drei verschiedenen Ansätzen (Cotofan, Tihan, Kontrolle) signifikant voneinander ($p = 0,008$). Der Post-Hoc-Test nach Bonferroni zeigt, dass sich der Cotofan-Ansatz signifikant von dem Tihan-Ansatz ($p = 0,011$) und dem Kontroll-Ansatz ($p = 0,034$) unterscheidet. Zwischen dem Tihan- und Kontroll-Ansatz gibt es dagegen keinen Unterschied ($p = 1,000$). Die Konzentrationsstufen innerhalb des Tihan-Ansatzes ($p = 0,748$) und des Cotofan-Ansatzes ($p = 0,051$) unterscheiden sich nicht signifikant, lässt aber mit $p = 0,051$ eine Tendenz zur Signifikanz erkennen. Der Einfluss von Endosulfan auf die Größe der Kaulquappen wurde auch von BROOMHALL (2004) bei den Kaulquappen des Australischen Frosches (*Limnodynastes peronii*) beobachtet. Dabei wurden Kaulquappen über einen Zeitraum von 8 Tagen konstanten Endosulfankonzentrationen ausgesetzt. Die Gesamt- und Schwanzlänge der Kaulquappen war schon bei sehr geringen Endosulfankonzentrationen (0,03 und 1,3 $\mu\text{g/L}$) signifikant kürzer als die der Kontrollgruppen.

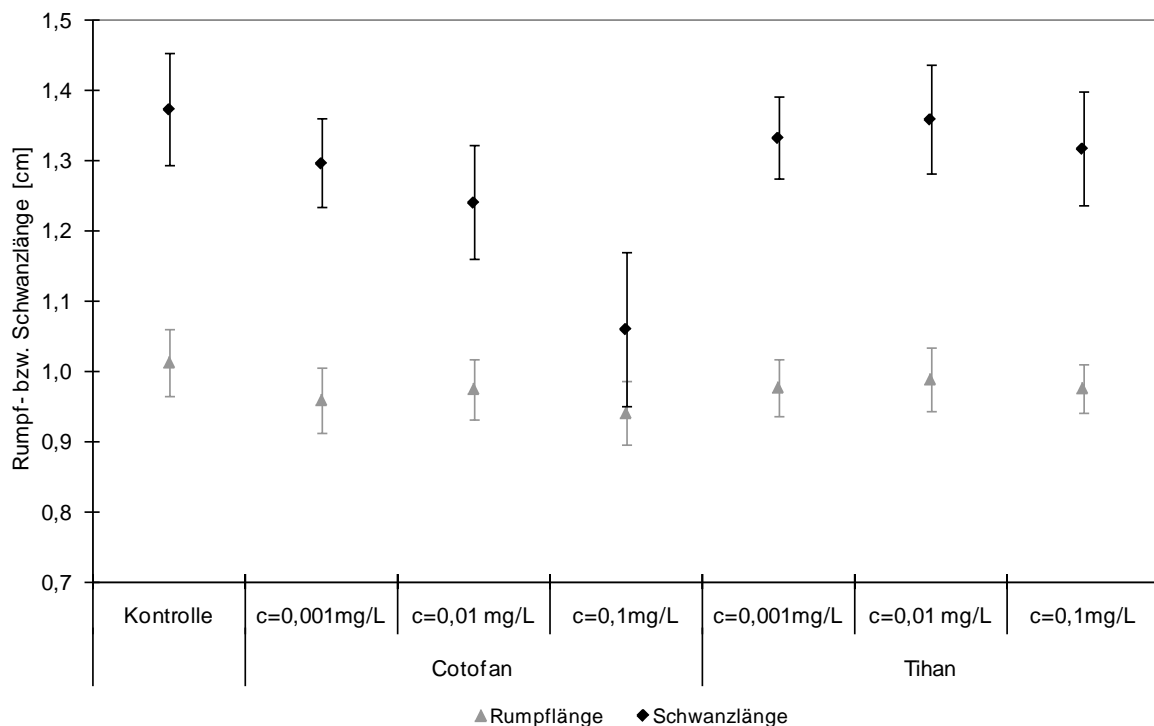


Abb. 4-33: Rumpf- und Schwanzlänge der Kaulquappen zum Zeitpunkt der Metamorphose.
Linien: Standardabweichung.

Insgesamt zeigten die Versuche, dass die höchste getestete Ausgangskonzentration von 0,1 mg/L Cotofan bei den überlebenden Kaulquappen negative Effekte auf das Körpergewicht und die Schwanzlänge bewirkt. Die kürzere Schwanzlänge kann die Geschicklichkeit der Larven ihren Prädatoren auszuweichen verringern und damit ihre Überlebensrate herabsetzen.

Während der ökotoxikologischen Tests erhielten die Kaulquappen ausreichend Futter, waren vor Prädatoren geschützt und hatten keine weitere Konkurrenz. Somit können Insektizidkonzentrationen, die in Experimenten als harmlos ermittelt wurden, in der freien Natur durchaus negative Auswirkungen haben. BISHOP ET AL. (2010) wiesen für Kaulquappen verschiedener Spezies (*Spea intermontana*, *Bufo boreas*, *Pseudacris regilla*), beheimatet im Okanagan Valley, Kanada, in pestizidbelasteten Gebieten im Vergleich zu unbelasteten Gebieten geringere Erfolgsraten beim Schlüpfen nach. Die Schlüpftrate der Kaulquappen korrelierte direkt mit dem Vorkommen von Endosulfan, Chlorpyrifos, Atrazin und Pyrethroiden. Besonders eine Mischung mehrerer Pestizide wirkt sich negativ auf die Überlebensrate und die Entwicklung aus (RELYEA 2004). Bekannt ist auch, dass die Toxizität eines Pestizids von Interaktionen mit anderen Stressfaktoren abhängt (SPARLING und FELLERS 2009).

Rückstände in den Kaulquappen

Während ihrer Larvalentwicklung leben die Amphibien aquatisch und sind damit permanent den im Wasser vorhandenen Schadstoffen exponiert. Durch die permeable Haut der Kaulquappen ist deren Akkumulation im Organismus möglich. Die während des Versuchs gehaltenen Kaulquappen wurden daher nach Ausbildung der Gliedmaßen auf Insektizidrückstände untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 4-34 dargestellt.

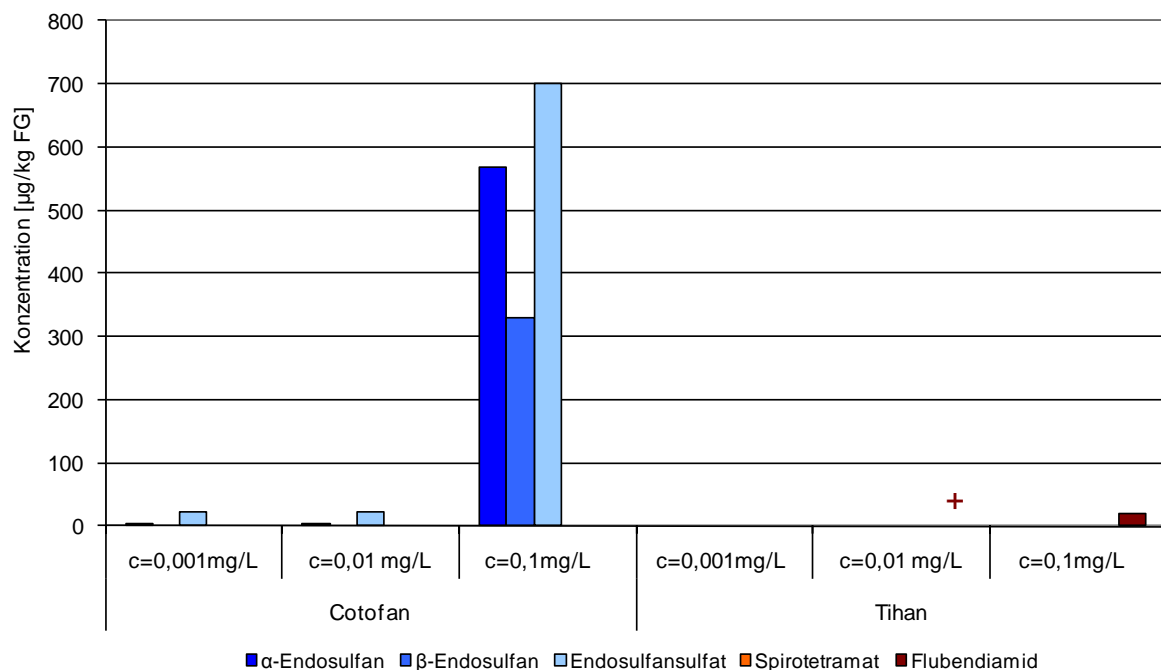


Abb. 4-34: In den Kaulquappen ermittelte Rückstandskonzentrationen nach Exposition mit Cotofan und Tihan verschiedener Konzentrationen bis zur Metamorphose oder zum Tod. Eine Konzentrationsstufe enthielt jeweils 25 Kaulquappen. +: Detektion unter der Bestimmungsgrenze.

Geringe Rückstände in den Kaulquappen von α-Endosulfan (2,3 µg/kg FG und 3,9 µg/kg FG) und Endosulfansulfat (23,0 µg/kg FG und 21,7 µg/kg FG) wurden in den zwei geringeren Konzentrationsstufen des Cotofans detektiert. In der höchsten Konzentrationsstufe von Cotofan (c = 0,1 mg/L) wurde Gesamt-Endosulfan mit 1,6 mg/kg nachgewiesen. Die Biokonzentrationsfaktoren (BCF) lagen damit zwischen 3 und 25, was ein geringes Potential von Endosulfan zur Akkumulation zeigt. SPARLING und FELLERS (2009) setzten Kaulquappen von *Pseudacris regilla* während der Metamorphose Endosulfankonzentrationen von 0,8-200 µg/L aus. Während des gesamten Versuchszeitraumes wurde das Wasser mit der entsprechenden Endosulfankonzentration zweimal pro Woche erneuert. Die ermittelten Endosulfanrückstände in den Amphibien stiegen linear mit der Konzentration im Wasser an und die Biokonzentrationsfaktoren lagen zwischen 247 und 283. Die höheren BCF im

Vergleich zu den in dieser Arbeit ermittelten sind auf das unterschiedliche Versuchsdesign zurückzuführen. Während SPARLING und FELLERS (2009) mehrmalige Insektizidsprühungen in kurzen Abständen simulierten, wurde bei dem ökotoxikologischen Test in dieser Arbeit eine einmalige Insektizidapplikation nachgestellt. Studien mit Fischen haben gezeigt, dass Endosulfan im Gegensatz zu anderen Organochlorverbindungen eine geringe Tendenz zur Akkumulation im Fettgewebe hat. Da Amphibien im Kaulquappenstadium eine ähnliche Lebensweise wie Fische haben, lassen sich hier Vergleichswerte ziehen. Karpfen der Spezies *Catostomus commersoni* wurde in einer Endosulfanlösung von 20 µg/L gehalten. Nach 12 h wurden Endosulfanrückstände von 31,1 µg/g TM nachgewiesen. Die Anreicherungsfaktoren lagen dabei je nach Gewebe zwischen 65 und 550 (SCHOETTGER 1970 zit. in GOEBEL ET AL. 1982). Die Akkumulation war damit noch höher als bei den untersuchten Kaulquappen.

In den Kaulquappen wurden keine Rückstände von Spirotetramat nachgewiesen. Dieses Ergebnis ist auf die Instabilität von Spirotetramat in wässriger Lösung und seinen schnellen Metabolismus zurückzuführen (BABCZINSKI und HELLPOINTNER 2008). Flubendiamid wurde in den Kaulquappen, die in der am höchsten konzentrierten Tihanlösung gehalten wurden, mit 20,5 µg/kg FG nachgewiesen. Das entspricht einem Biokonzentrationsfaktor von 0,2. In der mittleren Konzentration wurde Flubendiamid unterhalb der Bestimmungsgrenze detektiert. Bei Bioakkumulationstests mit Fischen (Blauer Sonnenbarsch) ermittelte HALL (2007) für Flubendiamid ein geringes Potential zu Bioakkumulation (BCF = 66).

4.6.2 Akkumulationsexperimente mit der Ameisenart *Pachycondyla caffraria*

Da über die Akkumulation von Insektiziden in und deren Auswirkungen auf Arthropoden in der Literatur bisher nur wenige Daten vorliegen, wurden im Rahmen dieser Arbeit Akkumulationsexperimente mit Ameisen durchgeführt. Die Tests wurden mit den im beninischen Baumwollanbau verwendeten Insektizidformulierungen Cotofan und Tihan durchgeführt. Als Futter wurde Thunfisch gewählt. Zum einen erwies sich Thunfisch in anderen Fütterungsexperimenten als geeignete Nahrung für die karnivore Ameisenart *Pachycondyla caffraria* und zum anderen ließ er sich gut homogenisieren, was wichtig für die gleichmäßige Verteilung der Wirkstoffe im Futter war.

Insektizidkonzentrationen im Futter der Ameisen

Das für die Ameisen mit Insektiziden präparierte Futter wurde in zwei Aliquote geteilt. Aus der einen Hälfte wurden zehn gleiche Portionen gebildet und an die Ameisen verfüttert. Die andere Hälfte des Futters wurde direkt von Ort in Isopropanol konserviert und später auf Rückstände analysiert. Die Analysen zeigten, dass die Konzentrationen (Ist-Konzentrationen) in den Cotofan-Ansätzen mit geringen Abweichungen den berechneten Konzentrationen (Soll-Konzentrationen) entsprachen (Tab. 4-12). Die Wiederfindungsraten von α - und β -Endosulfan im konservierten Futter lagen zwischen 79 und 108%.

Tab. 4-12: Vergleich von Soll- und Ist-Konzentration in den drei verschiedenen Cotofan-Ansätzen.

	Soll-Konzentration Endosulfan [$\mu\text{g/kg FG}$]		Ist-Konzentration Endosulfan [$\mu\text{g/kg FG}$]		Wiederfindungsrate Endosulfan [%]	
	α -Isomer	β -Isomer	α -Isomer	β -Isomer	α -Isomer	β -Isomer
Cotofan niedrig	1,68	0,72	1,32	0,75	78,6	105
mittel	15,6	6,68	13,1	5,98	83,8	89,4
hoch	175	75,2	178	81,3	102	108

Die Ist-Konzentrationen im Futter der Tihan-Ansätze dagegen entsprachen nicht den vorgegebenen Soll-Konzentrationen (Tab. 4-13). Die Wiederfindungsraten für Spirotetramat und Flubendiamid waren extrem schwankend, was auf mehrere Ursachen zurückzuführen ist. Zum einen kam es während des Transports der konservierten Futterproben nach Deutschland durch undichte Gefäße zu einem Verlust von Isopropanol, welches gelöste Wirkstoffe enthielt. Zum anderen können weitere Verluste während der Präparation des Futters aufgetreten sein. Beim Stehenlassen der Proben zum Abdampfen des Lösungsmittels könnten sich eventuell Anteile von Spirotetramat und Flubendiamid zersetzt haben. Die Verluste waren für Spirotetramat höher als für Flubendiamid, wie die deutlichen Unterschiede in der Wiederfindungsrate der beiden Wirkstoffe für die mittlere Tihankonzentration zeigen. Dies spricht für die Annahme, dass bei der Futterpräparation Verluste durch Zersetzung aufgetreten sind. Da Spirotetramat z.B. auch im Boden sehr viel schneller als Flubendiamid abgebaut wird (siehe Tab. 2-4).

Tab. 4-13: Vergleich von Soll- und Ist-Konzentration in den drei verschiedenen Tihan-Ansätzen. < NG: unter Nachweisgrenze.

	Soll-Konzentration [$\mu\text{g/kg FG}$]		Ist-Konzentration [$\mu\text{g/kg FG}$]		Wiederfindungsrate [%]	
	Spirotetramat	Flubendiamid	Spirotetramat	Flubendiamid	Spirotetramat	Flubendiamid
Tihan niedrig	1,20	1,60	< NG	< NG	< NG	< NG
mittel	12,0	16,0	< NG	15,8	< NG	98,8
hoch	143	190	< NG	111	< NG	58,1

Überlebensrate und Aktivität der Ameisen

Das Verhalten der Ameisen wurde über den gesamten Versuchszeitraum beobachtet und die Anzahl gestorbener Tiere notiert. Die toten Ameisen wurden entfernt und in Isopropanol konserviert. In den drei Kontrollen (reiner Thunfisch, Thunfisch mit Hexan, Thunfisch mit Acetonitril) zeigten die Ameisen kein auffälliges Verhalten. Kontrollen mit Hexan und Acetonitril waren erforderlich, da die dotierten Insektizide in diesen Lösungsmitteln gelöst wurden. Am Ende des Experiments lag die Überlebensrate der Ameisen in den drei verschiedenen Kontrollen bei durchschnittlich 90% (reiner Thunfisch: 91%; Thunfisch mit Hexan: 90%; Thunfisch mit Acetonitril: 89%). Die geringe Mortalitätsrate in den Kontrollansätzen zeigt, dass das Versuchsdesign geeignet war, um die Akkumulation der Wirkstoffe in den Ameisen zu untersuchen.

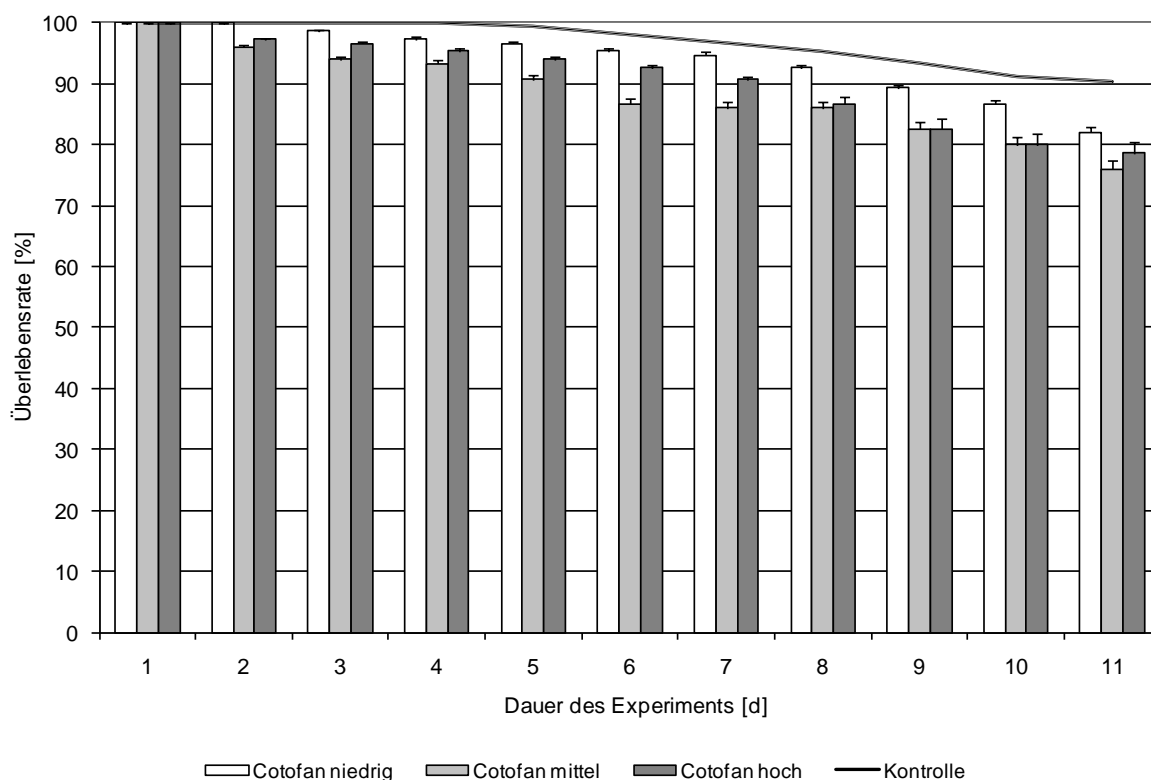


Abb. 4-35: Überlebensraten der Ameisen über die Dauer des Experiments bei drei getesteten Endosulfankonzentrationen (niedrig: 2,4 µg/kg FG, mittel: 22,3 µg/kg FG, hoch: 250 µg/kg FG) mit Standardabweichung. Für jede Konzentration wurden 10 Wiederholungen mit je 15 Ameisen durchgeführt.

Die Überlebensrate der Ameisen während des Versuchszeitraumes von 11 Tagen bei den Cotofan-Ansätzen ist in Abb. 4-35 dargestellt. Zu sehen ist eine geringe Zunahme der Anzahl an gestorbenen Ameisen bis zum Ende des Versuchs. In der geringsten Cotofankonzentration liegt die Überlebensrate bei 82%, in der mittleren Konzentration bei

76% und in der höchsten Konzentration bei 79%. Die Mortalitätsraten in den verschiedenen Ansätzen (Kontrolle, Hexan, Cotofan) unterscheiden sich nicht signifikant voneinander ($p = 0,287$). Für die beiden hohen Cotofankonzentrationen wurde während des Versuchs beobachtet, dass das Futter von den Ameisen schlechter angenommen wurde als in den anderen Ansätzen. Dies ist wahrscheinlich auf eine Repellent-Wirkung des Endosulfans bei höheren Konzentrationen zurückzuführen. Die Repellent-Wirkung wurde von GÖßWALD (1958) für die Wegameise *Lasius niger* bei Fütterung mit 5%iger Thiodanemulsion (entsprechend 1% Endosulfan) beobachtet.

Während des Akkumulationsexperiments wurden jeweils 15 Ameisen pro Ansatz in 10 Parallelansätzen mit Futter der gleichen Konzentration an Endosulfan versorgt. Geht man von einem gleichmäßigen Verzehr des insgesamt während des Versuchszeitraums von 11 Tagen verzehrten Futters über alle 150 Ameisen aus, hat jede Ameise im niedrigsten Ansatz 0,00013 µg, im mittleren Ansatz 0,0013 µg und im höchsten Ansatz 0,013 µg Endosulfan aufgenommen. Kurzzeittests von GÖßWALD (1958) über vier Tage mit der Wegameise *Lasius niger* zur Fraßgiftwirkung der Formulierung Thiodan zeigten, dass eine Konzentration von 10 µg Thiodanemulsion (entsprechend 0,01 µg Endosulfan) pro Ameise keine Schädigungen hervorruft. Konzentrationen von 12-15 µg Thiodanemulsion (0,012-0,015 µg Endosulfan) pro Ameise riefen reversible Schädigungen wie Koordinationsstörungen und Lähmungen hervor. Bei noch höheren Konzentrationen von 15-20 µg Thiodanemulsion (0,015-0,02 µg Endosulfan) pro Ameise trat der k.o.-Zustand ein, vom dem sich die Ameisen innerhalb des Versuchszeitraums nicht völlig erholten. Weitere Versuche mit *Lasius niger* zeigten, dass die Fraßgiftwirkung von Endosulfan sehr schwach und wesentlich geringer als die Kontaktgiftwirkung ist (GÖßWALD 1958). Die Ergebnisse von GÖßWALD (1958) sind mit denen der hier durchgeführten Akkumulationsexperimente vergleichbar. Änderungen im Verhalten der Ameisen traten nur bei der höchsten Konzentration (0,013 µg Endosulfan/Ameise) auf und die Überlebensrate innerhalb der ersten vier Tage war in allen Konzentrationsstufen sehr hoch (< 93%).

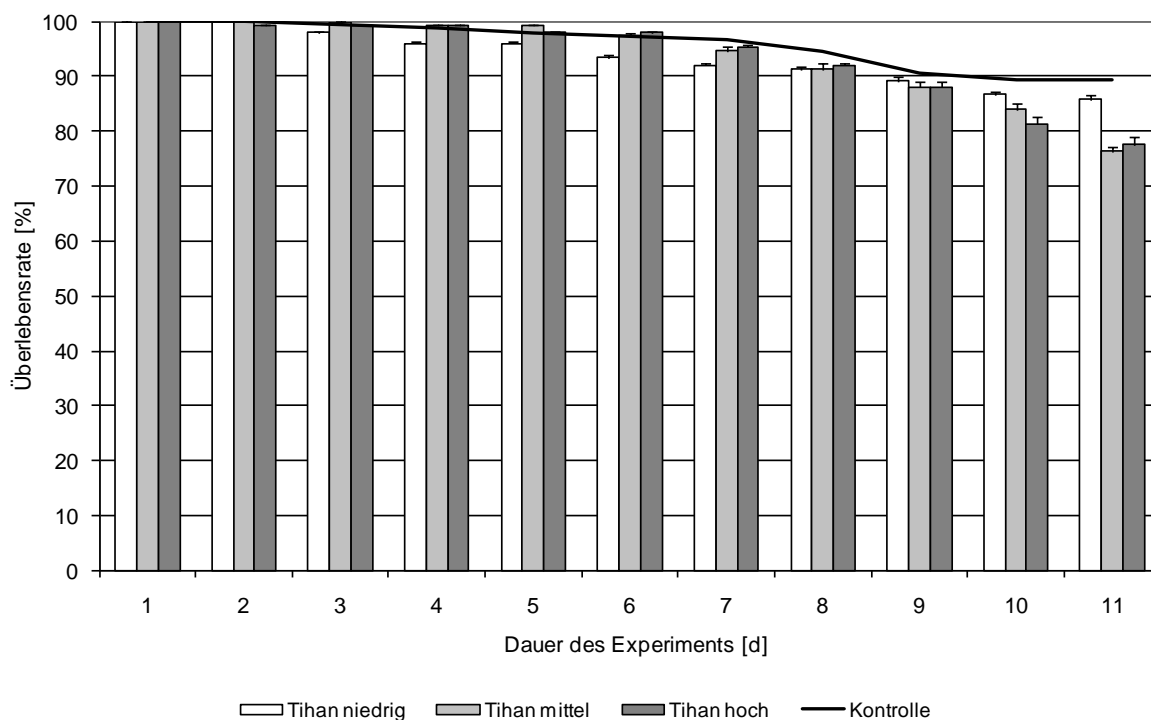


Abb. 4-36: Überlebensrate der Ameisen über die Dauer des Experiments bei drei getesteten Tihankonzentrationen (niedrig: 2,8 µg/kg FG, mittel: 28 µg/kg FG, hoch: 333 µg/kg FG) mit Standardabweichung. Für jede Konzentration wurden 10 Wiederholungen mit je 15 Ameisen durchgeführt.

Die beiden Wirkstoffe Spirotetramat und Flubendiamid der Insektizidformulierung Tihan hatten eine ähnliche toxische Wirkung auf die Ameisen wie Cotofan. Die Überlebensrate der Ameisen in den Ansätzen mit Tihan ist in Abb. 4-36 dargestellt. Die Anzahl der gestorbenen Ameisen nimmt über die Dauer des Versuchs leicht zu. In der niedrigsten Tihankonzentration lag die Überlebensrate am Ende des Versuchs bei 86%, in der mittleren Tihankonzentration bei 76% und in der höchsten Konzentrationsstufe bei 78%. Der Unterschied in der Überlebensrate zwischen den drei Konzentrationsstufen des Tihans ist nicht signifikant, lässt aber mit $p = 0,051$ eine Tendenz zur Signifikanz erkennen. Unterschiede im Verhalten der Tiere oder in ihrer Nahrungsaufnahme wurden nicht beobachtet. Studien, bei denen die Insektizidformulierung BELT 480 (enthält 480 g/L Flubendiamid) auf Baumwollfeldern in Konzentrationen von 100 g AS/ha appliziert wurde, zeigten keine signifikanten negativen Effekte auf Nicht-Zielarthropoden wie Ameisen und Spinnen (APVMA 2009). Untersuchungen der Auswirkungen von Movento® (150 g/L Spirotetramat) auf Nichtziel-Arthropoden zeigten, dass Raubmilben die sensitivste Gruppe sind. Weitere Studien zeigten aber auch bei dieser Gruppe keine schädigenden Auswirkungen bzw. eine Erholung der Population innerhalb einer Saison nach Applikationen von Movento® (150 g/L Spirotetramat) (MAUS 2008).

Rückstände in den Ameisen

Nach Beendigung des Experiments wurden die Ameisen auf Insektizidrückstände analysiert. Die Rückstände sind dabei im Wesentlichen auf die Aufnahme der Insektizide durch das kontaminierte Futter zurückzuführen, wobei eine Kontaktwirkung während der Aufnahme des Futters nicht ganz auszuschließen ist. Die in den Ameisen detektierten Rückstände aus dem Cotofan-Ansatz sind in Abb. 4-37 dargestellt.

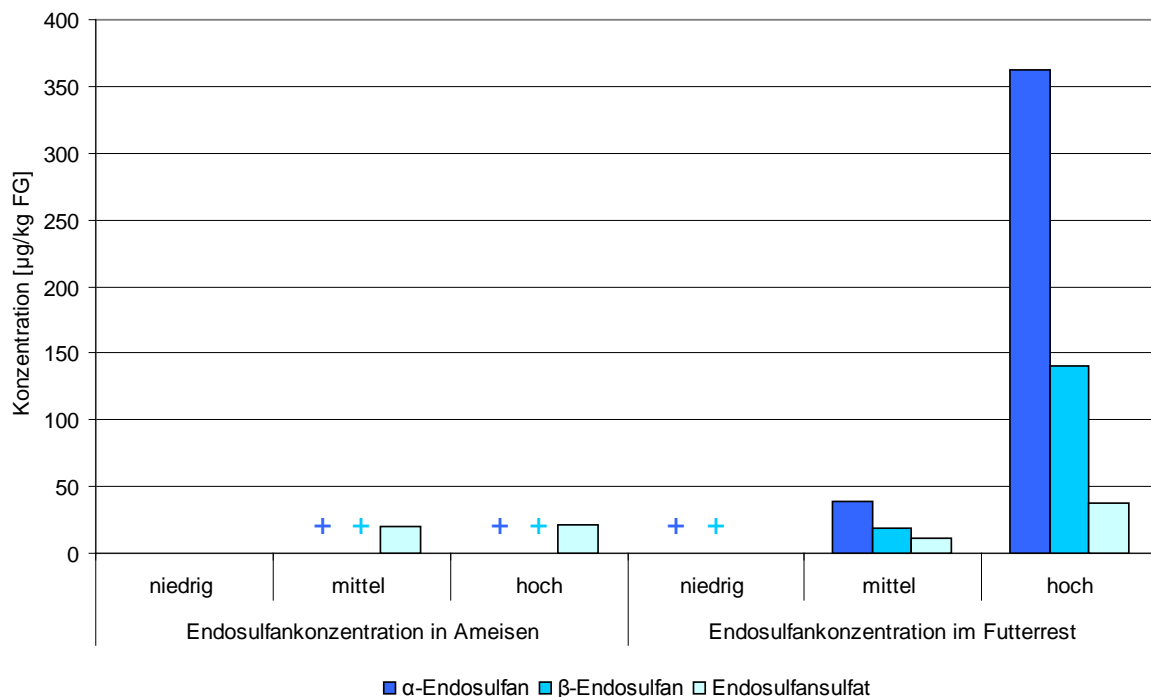


Abb. 4-37: In den Ameisen und im nicht verzehrten Futter ermittelte Rückstandskonzentrationen am Ende des Versuchs. Ein Ansatz enthielt jeweils 150 Ameisen (15 Ameisen pro Petrischale mit 10 Wiederholungen), +: Detektion unter der Bestimmungsgrenze.

In dem Ansatz mit der geringsten Konzentration wurde kein Endosulfan in den Ameisen nachgewiesen. In den zwei höheren Konzentrationen lagen die Rückstände von α - und β -Endosulfan unter der Bestimmungsgrenze. Endosulfansulfat wurde in Konzentrationen von 20,1 bzw. 21,7 $\mu\text{g/kg FG}$ in den Ameisen aus beiden Ansätzen nachgewiesen. Das Futter, welches bis zum Ende des Experiments nicht von den Ameisen verzehrt worden war, wurde ebenfalls auf Rückstände untersucht. In dem Ansatz mit der geringsten Konzentration wurden α - und β -Endosulfan unter der Bestimmungsgrenze detektiert. In den beiden anderen Ansätzen wurde neben α - und β -Endosulfan der Metabolit Endosulfansulfat nachgewiesen. Die Summe der Rückstände von α - und β -Endosulfan und Endosulfansulfat aus den Ameisen und dem Restfutter ergibt für die mittlere Konzentration eine Wiederfindungsrate von etwa 54% und für die höchste Konzentration von etwa 35%. Während des Experiments

sind somit Verluste aufgetreten. Zum einen begünstigten die hohe Luftfeuchtigkeit und Temperatur das Verdampfen und Abbau von Endosulfan und zum anderen kann es zur Sorption von Endosulfan an den mit Gips ausgekleideten Petrischalen gekommen sein.

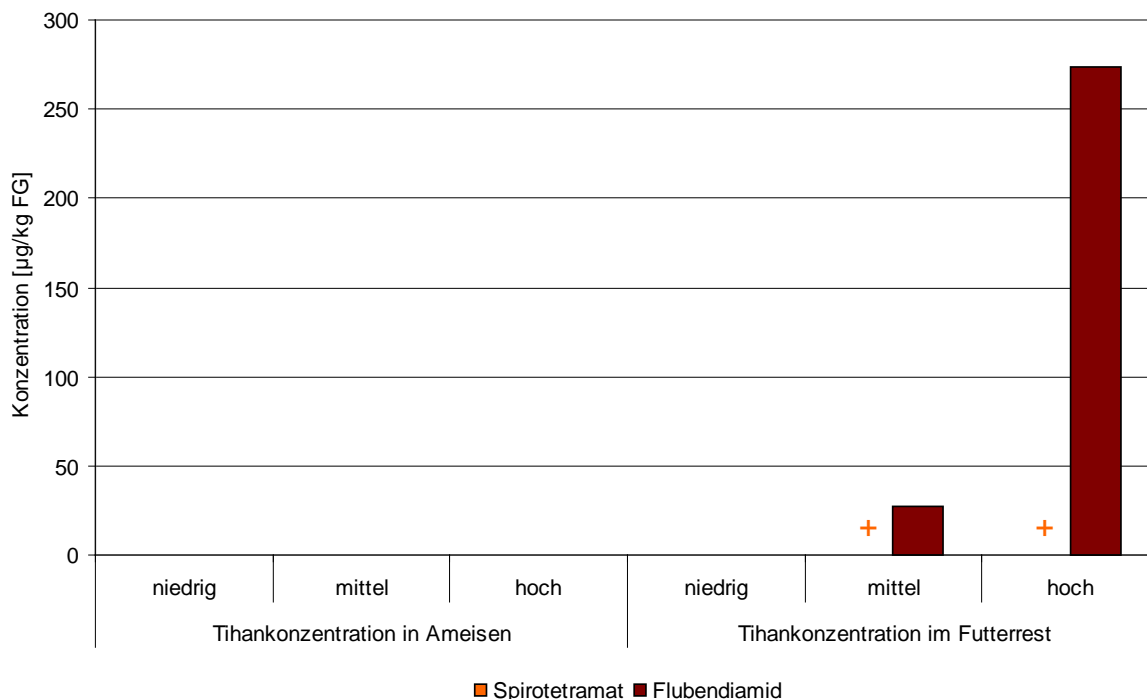


Abb. 4-38: In den Ameisen und im nicht verzehrten Futter ermittelte Rückstandskonzentrationen am Ende des Versuchs. Ein Ansatz enthielt jeweils 150 Ameisen (15 Ameisen pro Petrischale mit 10 Wiederholungen), +: Detektion unter der Bestimmungsgrenze.

In dem Tihan-Ansatz wurden nach Beendigung des Experiments in keiner der Ameisen Rückstände gefunden (Abb. 4-38). In dem nicht aufgebrauchten Futter wurde nur Flubendiamid in den zwei höher konzentrierten Ansätzen detektiert. Die Wiederfindungsraten für Flubendiamid lagen ausgehend von der Ist-Konzentration in den Futteraliquoten für die mittlere Konzentration bei 20% und für die hohe Konzentration bei 17%. Die Verluste sind wahrscheinlich auf Zersetzung und Sorption zurückzuführen. Für Spirotetramat waren schon die Verluste während der Präparation des Futters sehr groß (siehe Tab. 4-13), sodass keine Aussagen zur Akkumulation von Spirotetramat getroffen werden können. Applikationen von Flubendiamid (Formulierung mit 480 g/L) im Weinanbau führten zu maximalen Rückständen in Arthropoden von 5,69 mg/kg FG zwei Tage nach viermaliger Applikation. Die Halbwertszeit von Flubendiamid in den Arthropoden lag zwischen zwei und acht Tagen (HALL 2007). Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine Rückstände in den Ameisen detektiert, was auf die kurze HWZ von Flubendiamid und die Aufnahme über die Nahrung und kaum

über Hautkontakt zurückzuführen ist. Über Rückstände von Spirotetramat in Arthropoden liegen in der Literatur keine Daten vor.

Die auf Baumwollfeldern der Pendjari-Region gesammelten Ameisen enthielten Endosulfanrückstände im Bereich von 1,51-40,3 µg/kg FG und eine Probe mit viel höherer Konzentration von 549 µg/kg FG. Die Rückstandskonzentrationen aus den Akkumulationsexperimenten liegen mit Konzentrationen von ca. 20 µg/kg FG in der Größenordnung der durchschnittlichen Belastungen der Ameisen von den Feldern. Allerdings wurden in den Ameisen aus den Feldern auch die Ausgangssubstanzen α - und β -Endosulfan nachgewiesen, während die Ameisen aus den Akkumulationsexperimenten nur Endosulfansulfat enthielten. Dies könnte auf eine unterschiedliche Aufnahme des Insektizids zurückzuführen sein. Bei den Ameisen auf dem Feld wird vermutlich ein Teil des Insektizids direkt über die Haut aufgenommen, bei den Akkumulationsexperimenten dagegen hauptsächlich über die Nahrung. Die detektierten Endosulfanrückstände waren jeweils sehr gering, sodass die Akkumulation von Endosulfan in Prädatoren höherer trophischer Ebene auch relativ gering sein sollte. Rückstände von Spirotetramat und Flubendiamid wurden in den Ameisen nicht nachgewiesen, sodass eine Akkumulation in Tieren höherer trophischer Ebene nicht wahrscheinlich ist.

5 Schlussfolgerungen

Detektierte Rückstände in den Nicht-Zielorganismen

Fasst man sämtliche Untersuchungsergebnisse der Nicht-Zielorganismen auf Insektizidrückstände aus den Jahren 2008 und 2009 zusammen, wurden in den untersuchten Organismen nur Rückstände von Endosulfan und DDT detektiert (Tab. 5-1).

Tab. 5-1: In Nicht-Zielorganismen aus der Pendjari-Region detektierte Rückstände in den Jahren 2008 und 2009. n = Proben in denen Rückstände detektiert wurden bzw. Gesamtzahl der Proben.

Organismus	Σ Endosulfan [$\mu\text{g/kg}$ Fett]		Σ DDT [$\mu\text{g/kg}$ Fett]	
	2008	2009	2008	2009
Fledermäuse	32,9-1122 (n = 16 von 46)	nn (n = 68)	93,8-11779 (n = 18 von 46)	43,2-20361 (n = 40 von 68)
Frösche/Kröten	13,9-34,2 (n = 3 von 25)	nn (n = 36)	nn (n = 25)	40,0-3516 (n = 4 von 36)
Termiten	nn (n = 10)	138-1868 (n = 6 von 12)	nn (n = 10)	nn (n = 12)
Ameisen	nn (n = 5)	39-1304 (15993) (n = 6 von 12)	nn (n = 5)	nn (n = 12)

Endosulfan wurde jeweils während der ersten und zweiten Applikation im Baumwollanbau in Benin eingesetzt. DDT ist offiziell nicht in Benin zugelassen. In Ameisen und Termiten wurden im Jahr 2009 zwar Rückstände von Endosulfan detektiert. Zur gleichen Zeit gesammelte Amphibien und Fledermäuse enthielten jedoch keine Endosulfanrückstände, während im Jahr 2008 noch Rückstände gefunden wurden. Diese Befunde legen nahe, dass Endosulfan keine bedeutende Tendenz zur Akkumulation in den untersuchten Organismen hat. Dies ist zum einen in der mäßigen Persistenz und dem relativ schnellen Abbau in Organismen zurückzuführen. Zum anderen ist der Metabolisierungsgrad von der jeweiligen Spezies abhängig. Organismen auf hoher Stufe innerhalb der Nahrungskette verfügen über effektivere Enzymsysteme für die Bildung von Metaboliten (DEKANT und VAMVAKAS 1994). Der Einsatz von Endosulfan und Dieldrin in Nigeria zeigte, dass die Mortalität der Vögel in mit Dieldrin behandelten Flächen gegenüber den mit Endosulfan kontaminierten Gebieten erhöht war. Dies wurde von den Autoren hauptsächlich auf die höhere Persistenz von Dieldrin, und der damit stärkeren Kontamination der von den Vögeln verzehrten Insekten, zurückgeführt (KOEMAN ET AL. 1978).

Die in den Fledermäusen gefundenen DDT-Konzentrationen sind nicht akut toxisch für die Tiere. Untersuchungen zeigten, dass DDT für Fledermäuse gefährlich wird und zum Tod führt, wenn es hohe Konzentrationen im Gehirn erreicht. Dies ist zum einen der Fall, wenn die Konzentrationen im Fettgewebe sehr hoch sind (> 64 mg/kg Fett), denn dann korreliert

der Gehalt im Fettgewebe mit dem im Gehirn (McWILLIAM 1994). Zum anderen können im Gehirn tödliche Konzentrationen erreicht werden, wenn in Zeiten des Futtermangels die Fettvorräte aufgebraucht werden und das darin gespeicherte DDT freigesetzt wird und in den Blutkreislauf gelangt. CLARK (1981) wies für *Myotis lucifugus* tödliche DDT-Konzentrationen von 12 ppm im Gehirn nach, die auf eine Konzentration von 470 ppm im Fettgewebe schließen lassen. Die Anfälligkeit von Fledermäusen gegenüber DDT und deren Fähigkeit zur Detoxifikation ist für jede Art spezifisch. Die im Rahmen dieser Arbeit in den beninischen Fledermäusen detektierten Rückstände liegen allerdings weit unter den letalen Dosen für andere Fledermausarten, sodass für die Tiere noch keine akute Gefährdung besteht. DDT wurde seit den 1960er Jahren in Benin zur Malariabekämpfung und in der Landwirtschaft eingesetzt (PAZOU ET AL. 2006). Seit 2001 unterliegt es weltweit Verbots- und Beschränkungsmaßnahmen und ist nur in wenigen Ländern zur Malariabekämpfung zugelassen (STOCKHOLM CONVENTION ON PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPs) 2010). Die ermittelten Insektizidrückstände in den Fledermäusen lassen darauf schließen, dass DDT in der Pendjari-Region seit 2-3 Jahren illegal eingesetzt wird. MATTHESS ET AL. (2005) vermuten z.B. auch die Nutzung von DDT zum Fischfang im Pendjarifluss. Eine Fortsetzung des Einsatzes von DDT in den nächsten Jahren könnte zur Akkumulation in Konzentrationen führen, die für Fledermäuse toxisch sind. Fledermäuse sind jedoch auf regionaler Ebene von ökologischer und ökonomischer Bedeutung, da sie eine Vielzahl von Schädlingen (u.a. den Baumwollschädling *Helicoverpa armigera*) vernichten. Geht ihre Zahl durch Insektizidkontamination zurück, steigt die Anzahl von Schädlingen, was wiederum erhöhten Insektizideinsatz zur Schädlingsbekämpfung zur Folge hätte. CLEVELAND ET AL. (2006) berechneten, dass die in Texas vorkommende Fledermausart *Tadarida brasiliensis* durch die Vernichtung von Schädlingen ca. 12% zum Gewinn bei der Baumwollernte beiträgt. Ein Rückgang der in Benin vorkommenden Fledermäuse durch Insektizideinsätze wäre somit auch mit wirtschaftlichen Einbußen verbunden. Inzwischen wurden in Westafrika Resistenzen von *Helicoverpa armigera* gegenüber Pyrethroiden beobachtet (MARTIN ET AL. 2000), was Fledermäuse zur Bekämpfung von schädlichen Insekten noch wichtiger macht.

In einigen Amphibien wurden im Rahmen dieser Arbeit im Jahr 2008 geringe Rückstände an Endosulfan nachgewiesen, im darauffolgenden Jahr dagegen DDT-Rückstände. Die Rückstände wurden nur in wenigen Exemplaren detektiert (11%) und waren für diese nicht toxisch. Die als Lebensraum genutzten Tümpel wiesen auch in unmittelbarer Nähe zu Baumwollfeldern keine oder nur geringe Insektizidbelastungen auf. Amphibien im Larvenstadium sind stärker durch Insektizide gefährdet als adulte Tiere. Ist ihr Lebensraum während des Metamorphosestadiums kontaminiert, haben sie keine Möglichkeit der Belastung zu entkommen. Die ökotoxikologischen Experimente zeigten, dass *Bufo*

maculatus-Kaulquappen auf Endosulfankonzentrationen von 0,1 mg/L unmittelbar mit einer hohen Mortalitätsrate reagierten. Diese Konzentrationen wurden selten in den Tümpeln erreicht, können aber zeitweise durch Oberflächenabfluss direkt nach der Applikation auftreten und somit den Amphibiennachwuchs teilweise abtöten. Nach der Metamorphose erweitern die Amphibien ihren Lebensraum, ändern ihre Nahrung und gehen zur Lungenatmung über. Damit können Insektizide nun über kontaminierte Insekten, Boden-Wasser- und Luftkontakt aufgenommen werden. Studien in Nigeria zeigten, dass Endosulfan-Applikationen von 800 g AS/ha bei adulten Tieren zum Tode führen können (KOEMAN ET AL. 1978). Im beninischen Baumwollanbau wurde Endosulfan mit 700 g AS/ha appliziert. Die Amphibien kommen jedoch kaum mit diesen hohen Konzentrationen unmittelbar in Kontakt, da sie sich selten direkt auf den Baumwollfeldern aufhalten. Die in ihre Habitate durch Abdrift und Oberflächenabfluss gelangten Insektizide weisen vielfach geringere Konzentrationen auf. Mehrere Studien zeigten, dass Amphibien in Afrika relativ gering mit Pestizidrückständen belastet sind. Jedoch ist diese Belastung in vielen Regionen anzutreffen (LAMBERT 1997). Ein Großteil der im Baumwollanbau Benins eingesetzten Insektizide wird aufgrund ihrer geringen Persistenz nicht in den Amphibien akkumuliert. Dass auch Insektizide mit geringer Halbwertszeit (wenige Tage) negative Auswirkungen auf Amphibien haben können, zeigten RELYEA und DIECKS (2008) am Beispiel von Malathion. Es ist in geringen Konzentrationen (10-250 µg/L) nicht direkt für den Tod von Amphibien verantwortlich, kann aber indirekt über verschiedene Trophiestufen zum Sterben der Amphibien beitragen. Eine Kontamination von Gewässern mit Malathion führte zu einer Reduzierung des auf viele Insektizide sensitiv reagierenden Zooplanktons. Da Zooplankton hauptsächlich planktonische Algen konsumiert, führte eine Reduzierung des Zooplanktons zu einem vermehrten Wachstum von Phytoplankton. Durch die Zunahme des Phytoplanktons erreichte weniger Licht das Periphyton am Grund des Gewässers. Eine Reduzierung des Periphytons, der Hauptnahrungsquelle von Kaulquappen, führte wiederum zu einer Verlangsamung der Entwicklung und/oder verringerter Größe der Kaulquappen. Die Tümpel sind dann teilweise schon ausgetrocknet, bevor die Metamorphose vollzogen wurde oder die Amphibien litten unter reduzierter Fitness.

In Ameisen und Termiten wurden Rückstände von Endosulfan und Endosulfansulfat detektiert, die jedoch keine akute Gefährdung darstellen. Die Konzentrationen lagen unter der letalen Dosis (siehe auch Experiment zur Bioakkumulation). Zum einen waren die Rückstände relativ gering und aufgrund des kleinen Aktionsradius der Arthropoden wurden nur Tiere kontaminiert, deren Habitat direkt auf einem Baumwollfeld lag. Zum anderen ist nur ein kleiner Teil der Tiere außerhalb des Nests anzutreffen und direkt von den Insektizidsprühungen betroffen. Artgenossen im Nest werden durch eingebrachtes Futter

und Kontakt untereinander nur in geringem Maße kontaminiert. Insektizidapplikationen im landwirtschaftlichen Bereich, die nicht auf die Vernichtung von Ameisen oder Termiten ausgerichtet sind, beeinflussen daher die Arthropodenpopulation nur relativ geringfügig. Die Mortalität einiger Tiere durch den Insektizideinsatz im Baumwollanbau sollte daher nur einen geringen Effekt auf das Überleben und Funktionieren der gesamten Kolonie haben, solange die für die Reproduktion zuständigen Königinnen überleben.

Die im Baumwollanbau eingesetzten Organophosphate und Pyrethroide wurden in den Nicht-Zielorganismen nicht nachgewiesen. Organophosphate sind leicht hydrolysierbar und von Pflanzen, Tieren und Mikroorganismen abbaubar (THIER und FREHSE 1986). Pyrethroide sind hoch toxisch gegenüber Wasserorganismen, viele sind lipophil, werden aber schnell metabolisiert und zeigen eine geringe Säugetiertoxizität. Die Auswirkungen von Pyrethroiden auf Fledermäuse wurden bisher kaum untersucht (JONES ET AL. 2009b). Langzeiteffekte auf die larvalen und adulten Stadien von Amphibien sind bisher nicht bekannt (LAMBERT 1997).

Die Ergebnisse der Rückstandsanalysen zeigen, dass die untersuchten Nicht-Zielorganismen mit relativ begrenztem Aktionsradius (Ameisen, Termiten, Frösche und Kröten) in der Landwirtschafts- und Jagdzone mit Rückständen belastet sind, aber nicht in Konzentrationen, die das Überleben der Population gefährden oder durch die Prädatoren höherer trophischer Ebene bedroht sind. In dem durch den Menschen geschützten Pendjari-Nationalpark sind die untersuchten Nicht-Zielorganismen mit geringem Aktionsradius vor einer Kontamination mit Insektiziden geschützt. Die in einem großen Einzugsgebiet jagenden Fledermäuse sind insgesamt stärker mit Insektizidrückständen belastet und Rückstände wurden zum Teil auch in Tieren aus dem vor Insektizidanwendungen geschützten Gebiet des Pendjari-Nationalparks detektiert. Für solche Organismen mit großem Habitat verhindert ein Schutzgebiet wie der Pendjari-Nationalpark eine Kontamination mit Insektiziden nicht. Das persistente Insektizid DDT wurde hauptsächlich in Fledermäusen sowie einigen Fröschen, aber nicht in Ameisen und Termiten nachgewiesen. Daraus lässt sich schließen, dass auf den beprobten Feldern vermutlich kein DDT zum Einsatz kam. Der DDT-Einsatz scheint lokal um das Dorf Dassari begrenzt gewesen zu sein, da die Rückstände in den Fledermausproben hier höher waren als in Satiandiga und Batia. In den Amphibien wurde DDT nur in Proben aus Dassari detektiert.

Baumwollanbau in Benin

Der Baumwollsektor hat in Benin einen Anteil von 10-15% am Bruttoinlandsprodukt und stellt einen wichtigen Wirtschaftsfaktor dar (BURMANN 2005). Er bringt vielen Kleinbauern in der Pendjari-Region ein Auskommen, aber auch den Einsatz von Insektiziden mit sich.

Intensiver Insektizideinsatz hat direkte und indirekte negative Auswirkungen auf die Biodiversität. Direkte Effekte umfassen die akut toxische bzw. letale Wirkung auf Organismen, die mit den Insektiziden in Kontakt gekommen sind. Indirekte Probleme entstehen durch diffuse Verunreinigung z.B. durch Oberflächenabfluss von Insektiziden in einen Vorfluter. Die relativ geringe Rückstandsbelastung von Nicht-Zielorganismen, Boden und Wasser in der Pendjari-Region ist auf die Art des Baumwollanbaus zurückzuführen. Es gibt keine riesigen Baumwollfelder, sondern nur wenige Hektar große Flächen, die von den Kleinbauern bewirtschaftet werden. Die Insektizidapplikationen erfolgen mit Handspritzgeräten vom Boden aus. Diese können gezielter eingesetzt werden als Sprühungen vom Flugzeug aus und betreffen daher weniger Nicht-Zielorganismen. Applikationen von Endosulfan in Nigeria zeigten, dass Bodensprühungen weniger Nebeneffekte haben als Sprühungen aus der Luft (KOEMAN ET AL. 1978). Die negativen Auswirkungen des Insektizideinsatzes auf die Biodiversität sind nur ein Aspekt, der im Zusammenhang mit dem Baumwollanbau auftaucht. Als Hauptprobleme im Zusammenhang mit dem Baumwollanbau in Westafrika wurden Abholzung, Bodendegradierung, Vergiftungsunfälle mit Insektiziden und das Zurücksetzen des Anbaus von Nahrungsmittelpflanzen zugunsten der Baumwolle ausgemacht (GRAIN 2004). Kulturbedingte Maßnahmen wie der Baumwollanbau bringen immer eine Veränderung der Landschaft und der bewohnenden Tiere mit sich. Durch Abholzung verlieren Fledermäuse, die oftmals hohle Bäume als Unterschlupf wählen, ihr Quartier. Die Behausungen der Menschen werden zwar von den Fledermäuse gern als Quartier genutzt, doch oftmals sind sie in diesen nicht erwünscht (JONES ET AL. 2009b). Die Landnutzungsänderung kann aber auch zu einer artenreichen Fauna und Flora führen. Auf brach liegenden Flächen kann sich durch Anflug fremder Samen und durch keimfähige Samen, die noch aus früheren Zeiten im Boden vorhanden sind, eine reiche Pflanzendiversität entfalten, welche wiederum bestäubende Insekten anzieht (STREIT 2007).

Zu einer Gefährdung von Mensch und Umwelt durch die Baumwollanbau in Benin eingesetzten Insektizide kommt es zudem durch Unwissenheit im Umgang mit diesen Stoffen. Die Alphabetisierungsrate in Benin liegt bei etwa 45% (AUSWÄRTIGES AMT 2009) und nicht jeder Anwender ist in der Lage, die Gebrauchs- und Sicherheitshinweise auf den Etiketten der Insektizidformulierungen zu lesen. Eine Studie unter brasilianischen Farmern ergab, dass auch Bauern, die lesen können, Probleme haben, die technischen Fachbegriffe auf den Etiketten zu verstehen und Piktogramme richtig zu deuten (WAICHMAN 2007). Um den Schutz von Mensch und Umwelt zu gewährleisten, wurde von der FAO eine Richtlinie über die minimalen Anforderungen an das Equipment während der Ausbringung von Insektiziden herausgegeben (WILES ET AL. 2001). Um im Zuge dessen einen Überblick über

die Anwendungsbedingungen von Insektiziden in Afrika zu erhalten, wurde eine Umfrage in Kamerun zu deren Gebrauch durchgeführt. Die Untersuchung zeigte, dass die technische Ausrüstung für die Spritzungen oftmals im schlechten Zustand ist und 85% der Kleinbauern während der Applikationen keine Schutzkleidung tragen. Es gibt kaum Möglichkeiten der sicheren Lagerung von Insektiziden, und die leeren Behälter sowie die Spritzgeräte werden oftmals im nächstgelegenen Fluss gereinigt (MATTHEWS ET AL. 2003). Die Umfragen haben gezeigt, dass die Bauern nicht ausreichend über den richtigen Umgang mit Insektiziden informiert sind und ihnen oftmals nicht das adäquate Equipment für deren Ausbringung zur Verfügung steht. Die Anwendung von sehr toxischen Wirkstoffen verschärft das Problem. Neuste, auf computergestützter Modellierung beruhende Erkenntnisse zeigen ein krebserzeugendes Potential für Endosulfan und seine Metabolite (BEDOR ET AL. 2010) und damit ein zusätzliches Gesundheitsrisiko für die Bauern, die Endosulfan einsetzen. Durch mangelhafte Anwendungsbedingungen kommt es immer wieder zu Vergiftungsfällen. In den Jahren 2000 bis 2004 wurden in Benin 577 Fälle von Insektizidvergiftungen (davon 97 tödliche) registriert. Mehr als zwei Drittel der Vergiftungen waren auf Endosulfan zurückzuführen (PERSCHAU 2006). Dies zeigt, dass ein sachgerechter Umgang mit Pflanzenschutzmitteln in Ländern der Dritten Welt nicht immer gewährleistet ist. Aufgrund dessen hat die Firma Bayer CropScience entschieden, den toxischen Wirkstoff Endosulfan bis Ende 2010 weltweit vom Markt zu nehmen (BAYER CROPSCIENCE 2010).

Verbesserungen im Baumwollanbau

Um die negativen Auswirkungen des landwirtschaftlichen Insektizideinsatzes für Mensch und Umwelt zu reduzieren, wurde die Methode des integrierten Pflanzenschutzes (Integrated Pest Management, IPM) entwickelt. Dabei werden alle verfügbaren Schädlingsbekämpfungsmaßnahmen berücksichtigt, um den Einsatz von Insektiziden zu senken und dadurch Gesundheits- und Umweltrisiken gering halten. Es werden Grenzwerte zum Ergreifen von Maßnahmen gegen die Hauptschädlinge eingeführt und es findet keine prophylaktische Verwendung von Insektiziden nach der Kalendermethode statt. IPM-Maßnahmen wurden auch in verschiedenen Entwicklungsländern Afrikas getestet. Eine IPM-Studie in der Elfenbeinküste zeigte, dass die Insektizidmenge verringert werden konnte, während die Erträge gleichblieben oder gesteigert wurden. Zudem konnten einige nützliche Arthropoden geschützt werden (OCHOU ET AL. 1998). Problematisch sind die auftretenden Kosten bei der Einführung von IPM-Maßnahmen, denn in der jeweiligen Region müssen die Bauern geschult und detaillierte Methoden für das Schädlingsmanagement erarbeitet werden. Ein weiterer Ansatz ist die biologische Schädlingsbekämpfung durch die in Afrika weit verbreitete Ameisenart *Oecophylla longinoda*. Die Weberameisen wurden 2006 in Benin

und Guinea zur natürlichen Kontrolle von Schädlingen in Mango- und Cashew-Farmen eingesetzt (VAN MELE und VAYSSIÈRES 2007). Durch solche Methoden soll die Fehlnutzung von für den Baumwollanbau vorgesehenen Insektiziden im Nahrungspflanzenanbau unterbunden werden.

Ausblick

Die in den Nicht-Zielorganismen nachgewiesenen Rückstandskonzentrationen lagen zwar weit unterhalb letaler Dosen, auffällig aber war die Belastung der Fledermäuse mit in Benin nicht zugelassenem DDT. Die Herkunft und der Einsatz des DDT im Untersuchungsgebiet konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Für eine Aufklärung wären weitere Recherchen vor Ort und ausführliche Interviews mit der lokalen Bevölkerung erforderlich. Da Bayer CropScience angekündigt hat, Endosulfan Ende 2010 vollständig vom Markt zu nehmen, ist davon auszugehen, dass zukünftig Tihan oder ein vergleichbares Produkt als Ersatz zur Anwendung kommen wird. Die in dieser Arbeit durchgeführten ökotoxikologischen Untersuchungen zeigten, dass Tihan in den Nicht-Zielorganismen (Kaulquappen und Ameisen) nicht angereichert wird und insgesamt auch geringere toxische Wirkungen als Endosulfan hat. Auch in den Feldproben der untersuchten Fledermäuse, Amphibien und Arthropoden wurden keine Rückstände nachgewiesen.

In Benin sind Aufzeichnungen über den Import von Insektiziden und die Verteilung im Land nur unzureichend. Es gibt keine genauen Angaben über noch im Land bestehende Lager mit veralteten Insektiziden und den Einsatz von illegal importierten Insektiziden. Ein zukünftiges Monitoring sowohl auf die offiziell im Baumwollanbau eingesetzten Insektizide, insbesondere die Nachfolgeprodukte von Endosulfan sowie auf nicht zugelassene Organochlorinsektizide wie das DDT, wäre sehr zweckmäßig, um missbräuchliche Anwendungen festzustellen. Bisher findet eine systematische Überwachung des Insektizideinsatzes in Subsahara-Afrika nur in Zimbabwe und Südafrika statt (UNEP 2002). In allen anderen Ländern fehlen die analytischen Einrichtungen, gut ausgebildetes Personal sowie die finanziellen Mittel.

Da außer den Nicht-Zielorganismen insbesondere die Bevölkerung durch einen unsachgemäßen Umgang mit den Insektiziden gefährdet ist, sollten die Bauern besser über die Handhabung mit Insektiziden aufgeklärt werden und die bisher wenigen Projekte zum Anbau von Biobaumwolle und des integrierten Pflanzenschutzes weiter ausgebaut bzw. gefördert werden.

6 Zusammenfassung

In vielen Ländern Westafrikas werden heutzutage auf immer mehr Flächen „cash crops“ wie Baumwolle angebaut. Damit verbunden sind Landnutzungsänderungen und der Einsatz von Insektiziden. Diese führen nicht nur zur gewünschten Schädlingsbekämpfung, sondern auch zu einer Kontamination von Boden, Wasser und Nicht-Zielorganismen. Durch direkte toxische Wirkung oder die Bioakkumulation in Organismen innerhalb der Nahrungskette können Insektizide Einfluss auf die Biodiversität haben. Die Auswirkungen des Insektizideinsatzes im Baumwollanbau auf Nicht-Zielorganismen wurden in dieser Arbeit untersucht. Das Projektgebiet, das Biosphärenreservat Pendjari, liegt im NW Benins und ist in drei Zonen aufgeteilt: Pendjari-Nationalpark, Jagdzone und landwirtschaftlich genutzte Siedlungszone. Staatlich kontrollierte Schutzgebiete wie der Pendjari-Nationalpark gelten als wirksame Maßnahme zum Erhalt der Biodiversität, da der Zugang zu ökonomisch wie kulturell wertvollen Ressourcen weitestgehend verhindert wird. Die angrenzende Jagdzone wird für die saisonale Jagd und in den Randgebieten für Ackerbau genutzt. Den Park umgeben landwirtschaftlich genutzte Gebiete, in denen neben Produkten für den Eigenbedarf wie Sorghum und Mais auch Baumwolle angebaut wird. Baumwolle wird von Kleinbauern auf 3-10 ha großen Flächen in Rotation mit anderen Feldfrüchten angebaut. Die Anpflanzung erfolgt in der Regenzeit ohne künstliche Bewässerung. Während der Reifung der Baumwolle werden mehrmals Insektizide nach der Kalendermethode appliziert. Während der Projektlaufzeit von 2007 bis 2010 erfolgten die ersten beiden Applikationen mit dem Organochlorinsektizid Endosulfan, gefolgt von vier weiteren Spritzungen mit einer Mischung aus Organophosphaten, Pyrethroiden und Neonicotinoiden.

Als Nicht-Zielorganismen wurden Tiere verschiedener Stufen innerhalb der Nahrungskette gewählt, da sich ein Insektizideinsatz auf allen trophischen Stufen widerspiegelt. Auf der unteren trophischen Ebene spielen Termiten als Destruenten und Ameisen als Sekundärkonsumenten eine wichtige Rolle im ökologischen System. Sie können durch Kontakt zum Boden und über die Luft mit Insektiziden kontaminiert werden. Tiere höherer trophischer Ebene wie Amphibien und insektivore Fledermäuse können sowohl über direkten Kontakt als auch über die Nahrungskette mit Insektiziden kontaminiert werden. Untersucht wurden sowohl die seit mehr als zehn Jahren im beninischen Baumwollanbau eingesetzten Insektizide wie Endosulfan, Chlorpyrifos und λ -Cyhalothrin sowie persistente, heute größtenteils nicht mehr zugelassene Insektizide wie DDT, Lindan und Aldrin. Aufgrund seiner negativen Auswirkungen auf Mensch und Tier wird das Organochlorinsektizid Endosulfan seit 2009 teilweise durch die von Bayer CropScience auf den Markt gebrachte Formulierung

Tihan 175 ersetzt. Diese enthält als aktive Bestandteile Flubendiamid und Spirotetramat, die als weniger toxisch und leicht abbaubar eingestuft werden. Diese zwei neu eingesetzten Wirkstoffe wurden in den weiteren Analysen mit berücksichtigt.

Die Rückstandsanalysen zeigten eine Belastung der Nicht-Zielorganismen mit Endosulfan und DDT sowie deren jeweiligen Metaboliten. Die neben Endosulfan im Baumwollanbau eingesetzten Organophosphate, Pyrethroide und Neonicotinoide wurden in keiner der Nicht-Zielorganismen nachgewiesen. Die Untersuchungen zeigten, dass Tiere mit kleinem Aktionsradius (Bodenarthropoden, Amphibien) vor einer Insektizidkontamination innerhalb des Nationalparks geschützt sind. Fledermäuse dagegen wiesen zum Teil Rückstände auf, obwohl ihr Quartier im Schutzgebiet lag. Da sie ein großes Jagdgebiet nutzen, nehmen sie Insektizide aus den umliegenden, nicht geschützten Gebieten während ihrer Nahrungssuche auf. Die Rückstandsbelastung der jeweiligen Nicht-Zielorganismen lag in den landwirtschaftlich genutzten Bereichen der Jagd- und Siedlungszone in der gleichen Größenordnung. Fledermäuse wiesen Belastungen mit DDT im Bereich von 0,04-20 mg/kg Fett und mit Endosulfan im Bereich von 0,03-1,1 mg/kg Fett auf. In den Amphibien wurde DDT im Bereich von 0,04-3,5 mg/kg Fett und Endosulfan im Bereich von 0,01-0,03 mg/kg Fett detektiert. In den Bodenarthropoden lag die Gesamt-Endosulfankonzentration für die Termiten im Bereich von 0,14-1,9 mg/kg Fett und für die Ameisen bei 0,04-1,3 mg/kg Fett auf. Eine Ameise war mit 16 mg/kg Fett ungewöhnlich hoch belastet. Die Belastungen lagen deutlich unterhalb letaler Dosen und stellen daher gegenwärtig keine akute Gefährdung für die jeweilige Gesamtpopulation dar.

Zur Ergänzung der Felddaten wurden ökotoxikologische Tests mit den zwei im Baumwollanbau verwendeten Insektizidformulierungen Cotofan (Wirkstoff Endosulfan) und Tihan (Wirkstoffe Spirotetramat und Flubendiamid) durchgeführt. Für Wirkungstests wurden Kaulquappen der Krötenart *Bufo maculatus* verwendet. Die Experimente zeigten, dass Tihan in dem getesteten Konzentrationsbereich von 0,001-0,1 mg/L keinen negativen Einfluss auf die Entwicklung der Kaulquappen hatte. Rückstände an Spirotetramat wurden in keiner Probe nachgewiesen, Flubendiamid wurde in sehr geringen Konzentrationen detektiert. Dagegen hatte Cotofan einen negativen Einfluss auf die Entwicklung der Kaulquappen, was sich in geringerer Schwanzlänge, verminderter Fitness und einer hohen akuten Mortalität in der höchsten getesteten Konzentration (0,1 mg/L) zeigte. Akkumulationsexperimente wurden mit der Ameisenart *Pachycondyla caffraria* durchgeführt. Dabei zeigte Cotofan eine geringe toxische Wirkung auf die Ameisen. Nach Gabe von kontaminiertem Futter (2,4; 22,3 und 250 µg/kg FG) über einen Zeitraum von 11 Tagen sind 18-24% der Tiere verendet. Die zwei höchsten Endosulfankonzentrationen im Futter führten in den Ameisen zu Rückständen des

Metaboliten Endosulfansulfat in Konzentrationen von 20,1 bzw. 21,7 µg/kg FG. Die beiden Wirkstoffe Spirotetramat und Flubendiamid der Formulierung Tihan hatten eine geringe toxische Wirkung auf die Ameisen, was sich nach 11-tägiger Kontamination in Mortalitätsraten von 14-24% widerspiegelte. Verhaltensänderungen oder verändertes Fressverhalten der Ameisen wurden nicht beobachtet und Rückstände wurden nicht nachgewiesen, wobei die Wirkstoffkonzentration schon bei der Futterbereitung deutlich abgenommen hatte.

Die Rückstandsanalysen der Nicht-Zielorganismen zeigten, dass keine akute Gefährdung von den im Baumwollanbau eingesetzten Insektiziden für die untersuchten Tiere ausgeht. Die ökotoxikologischen Tests zeigten jedoch auch, dass Cotofan einen negativen Einfluss auf die Entwicklung von Kaulquappen hat und Cotofan-Konzentrationen von 0,1 mg/L akute Mortalität hervorruft. Bereits einmalige Einträge von Endosulfan in die Laichtümpel können daher den Nachwuchs absterben lassen. Die Insektizidformulierung Tihan führte in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 mg/L zu keiner Beeinträchtigung bei der Entwicklung der Kaulquappen und Rückstände wurden nicht nachgewiesen. Die Akkumulationsexperimente mit Ameisen ergaben eine geringe toxische Wirkung von Cotofan und Tihan. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Analysen waren auf zwei Jahre beschränkt und die ökotoxikologischen Untersuchungen stellten Kurzzeittests dar. Eine Langzeitschädigung der Nicht-Zielorganismen durch fortwährenden Insektizideinsatz kann aufgrund der ermittelten Daten deshalb nicht ausgeschlossen werden.

7 Literatur

AIC (2008): Les Champs de Démonstration attirent les producteurs du voisinage. AIC-Infos Nr. 30. Bulletin mensuel d'information et de communication de la filière coton au Bénin. Cotonou.

AIC/MAEP (2009): Programme de Protection du Cotonnier au Bénin. Cotonou, Bénin.

AIC/PARFC (2004): Plan de Campagne Agricole Cotonnière 2004-2005 et Perspectives 2005-2006. Cotonou, Bénin.

Allinson, G.; Mispagel, C.; Kajiwaru, N.; Anan, Y.; Hashimoto, J.; Laurenson, L.; Allinson, M.; Tanabe, S. (2006): Organochlorine and trace metal residues in adult southern bent-wing bat (*Miniopterus schreibersii bassanii*) in southeastern Australia. Chemosphere, 64 (9): 1464–1471.

Altringham, J.D. (1996): Bats: biology and behaviour. Oxford University Press, Oxford.

Anhuf, D.; Frankenberg, P. (1991): Die naturnahen Vegetationszonen Westafrikas. Erde, 122: 243-265.

APVMA (2009): Evaluation of the new active Flubendiamide in the product/s BELT 480 SC Insecticide & BELT 240 WG Insecticide. Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority. Canberra, Australia.

Armitage, J.M.; Gobas, F.A.P.C. (2007): A Terrestrial Food-Chain Bioaccumulation Model for POPs. Environ. Sci. Technol., 41: 4019-4025.

ATSDR (2000): Toxicological Profile for Endosulfan. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), U.S. Department of Health and Human Services, Washington, D.C., USA.

ATSDR (2002): Toxicological Profile for DDT, DDE, and DDD. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), U.S. Department of Health and Human Services, Washington, D.C., USA.

ATSDR (2003): Toxicological Profile for Pyrethrins and Pyrethroids. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), U.S. Department of Health and Human Services, Washington, D.C., USA.

- Auswärtiges Amt (2009): Länderinformation Benin. <http://www.auswaertiges-amt.de/diplo/de/Laenderinformationen/01-Laender/Benin.html> (zuletzt abgerufen am 02.11.2010).
- Babczinski, P.; Hellpointner, E. (2008): Environmental fate of spirotetramat (Movento®). In: Spirotetramat: The first phloem-mobile and fully systemic insecticide. Bayer CropScience 61: 181-202.
- Baecker, G. (2004): Relevance of Risk Management Instruments for the Cotton Sector in West and Central Africa. GTZ Trade Programme, Eschborn.
- Baffes, J. (2004): Cotton–Market: Setting, Trade Policies, and Issues. World Bank Policy Research Working Paper 3218, Washington, USA.
- Baier, A.; Jaisli, I. (2005): Organic Cotton Projects in Africa. PAN Germany, Hamburg.
- Baskaran, S.; Kookana, R.S.; Naidu, R. (1999): Degradation of bifenthrin, chlorpyrifos and imidacloprid in soil and bedding materials at termiticidal application rates. Pestic. Sci., 55: 1222-1228.
- Bayer CropScience (2007): Eine Klasse für sich: Neuer insektizider Wirkmechanismus entdeckt. Res., 19: 22-25.
- Bayer CropScience (2009): So wirken Insektizide. Kurier, 1/09: 22-25.
- Bayer CropScience (2010): Ersatz von Pflanzenschutzmitteln der WHO Klasse I. http://www.bayercropscience.com/bcsweb/cropprotection.nsf/id/DE_Ersatz_von_Pflanzenschutzmitteln_der_WHO_Klasse_I (zuletzt abgerufen am 12.10.2010).
- Bedor, C.N.G.; Morais, R.J.L.; Cavalcanti, L.S.; Ferreira, J.V.; Pavão, A.C. (2010): Carcinogenic potential of endosulfan and its metabolites based on a quantum chemical model. Sci. Total Environ., 408: 6281-6284.
- Berrill, M.; Coulson, D.; McGillivray, L.; Pauli, B. (1998): Toxicity of Endosulfan to Aquatic Stages of Anuran Amphibians. Environ. Toxicol. Chem., 17 (9): 1738-1744.
- Biaou, C.; Alonso, S.; Truchot, D.; Abiola, F.A.; Petit, C. (2003): Contamination des cultures vivrières adjacentes et du sol lors d'une pulvérisation d'insecticides sur des champs de coton: cas du triazophos et de l'endosulfan dans le Borgou (Bénin). Revue Méd. Vét., 154 (5): 339-344.

Biewald, N. (1978): Bedingungen und Mechanismen der Mobilisierung von gespeichertem DDT bei Laborsäugetieren. Dissertation, Mainz.

Bishop, C.A.; Ashpole, S.L.; Edwards, A.M.; Van Aggelen, G.; Elliott, J.E. (2010): Hatching success and pesticide exposures in amphibians living in agricultural habitats of the south Okanagan Valley, British Columbia, Canada (2004-2006). *Environ. Toxicol. Chem.*, 29: 1-11.

BMBF (Hrsg.) (2008): Biodiversität in Afrika: Die andere Perspektive. Buch- und Offset-Druckerei GmbH, Mülheim a. d. Ruhr.

Bochum, A.; Hirschelmann, H.-H.; Noviekow, U. (Hrsg.) (2008): 100% Baumwolle! Wo ist das Problem? Future-on-Wings e.V. Interaktionen für Zukunftsfähigkeit. Berlin. www.future-on-wings.net (zuletzt abgerufen am 12.7.2010).

Bohmfolk, G.T.; Frisbie, R.E.; Sterling, W.L.; Metzger R.B.; Knutson, A.E. (1996): Identification, Biology and Sampling of Cotton Insects. Texas Agricultural Extension Service. The Texas A&M University System. Texas, USA.

Bouyer, J.; Sana, Y.; Samandougou, Y.; Cesar, J.; Guerrini, L.; Kabore-Zoungrana, C.; Dulieu, D. (2007): Identification of ecological indicators for monitoring ecosystem health in the trans-boundary W Regional park: A pilot study. *Biol. Conserv.*, 138: 73-88.

Braham, H.W.; Neal, C.M. (1974): The Effects of DDT on Energetics of the Short-tailed Shrew, *Blarina brevicauda*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 12 (1): 32-37.

Broomhall, S.D. (2004): Egg temperature modifies predator avoidance and the effects of the insecticide endosulfan on tadpoles of an Australian frog. *J. Appl. Ecol.*, 41: 105-113.

Brunelli, E.; Bernabò I.; Berg, C.; Lunstedt-Enkel, K.; Bonacci, A.; Tripepi, S. (2009): Environmentally relevant concentrations of endosulfan impair development, metamorphosis and behaviour in *Bufo bufo* tadpoles. *Aquat. Toxicol.*, 91: 135-142.

Buck, N.A.; Estes, B.J.; Ware, G.W. (1983): DDT Moratorium in Arizona: Residues in Soil and Alfalfa after 12 Years. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 31: 66-72.

Burmann, A. (2005): Baumwolle in Benin. Organisation und Funktionsweise des Sektors. Welthungerhilfe, Bonn.

Burnie, D. (Hrsg.) (2006): Tiere: Die Grosse Bild-Enzyklopädie mit über 2000 Arten. Dorling Kindersley Verlag GmbH, München.

Buttschardt, T.K.; Zomahoun, G.-H. (2004): Management von Grossschutzgebieten: Das Beispiel des Réserve de la Biosphère de la Pendjari (Benin). Zbl. Geol. Paläont., 1 (5/6): 379-387.

CENAGREF (2004): Plan d'Aménagement et de Gestion de la Réserve de Biosphère de la Pendjari. Ministère de l'Agriculture de l'Elevage et de la Pêche, Cotonou, Benin.

Clark, D.R. Jr. (1981): Death in Bats from DDE, DDT or Dieldrin: Diagnosis via Residues in Carcass Fat. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 26: 367-374.

Clark, D.R. Jr. (2001): DDT and the Decline of Free-Tailed Bats (*Tadarida brasiliensis*) at Carlsbad Cavern, New Mexico. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 40: 537-543.

Clark, D. R. Jr.; Kunz, T.H.; Kaiser, T.E. (1978): Insecticides applied to a nursery colony of little brown bats (*Myotis lucifugus*): lethal concentrations in brain tissues. J. Mammal., 59 (1): 84-91.

Clark, D.R. Jr.; Shore, R.F. (2001): Chiroptera. In: Shore, R.F.; Rattner, B.A. (Hrsg.) Ecotoxicology of Wild Mammals. Wiley, NY, USA. S. 159-214.

Cleveland, C.J.; Betke, M.; Federico, P.; Frank, J.D.; Hallam, T.G.; Horn, J.; López Jr, J.D.; McCracken, G.F.; Medellín, R.A.; Moreno-Valdez, A.; Sansone, C.G.; Westbrook, J.K.; Kunz, T.H. (2006): Economic value of the pest control service provided by Brazilian free-tailed bats in south-central Texas. Front. Ecol. Environ., 4 (5): 238-243.

Coats, J.R. (1990): Mechanisms of Toxic Action and Structure-Activity Relationships for Organochlorine and Synthetic Pyrethroid Insecticides. Environ. Health Perspec., 87: 255-262.

Cockbill, G.F. (1979): The effect of ultra-low-volume aerial applications of endosulfan applied against *Glossina* (Diptera: Glossinidae) on populations of non-target organisms in savanna woodland in Zimbabwe-Rhodesia. Bull. Ent. Res., 69: 645-655.

Cooke, A.S. (1981): Tadpoles as indicators of harmful levels of pollution in the field. Environ. Pollut., Ser. A, 25: 123-133.

CRA-CF/INRAB/MAEP (2008): Fiche technique de la culture du cotonnier. Cotonou, Benin.

Cranmer, M.F. (1972): Absence of Conversion of o,p'-DDT to p,p'-DDT in the Rat. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 7 (2/3): 121-124.

Dekant, W.; Vamvakas, S. (1994): Toxikologie für Chemiker und Biologen. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.

De Silva, P.M.C.S.; Pathiratne, A.; Van Straalen, N.M.; Van Gestel, C.A.M. (2010): Chlorpyrifos causes decreased organic matter decomposition by suppressing earthworm and termite communities in tropical soil. Environ. Poll., 158: 3041-3047.

Dettner, K.; Peters, W. (Hrsg.) (1999): Lehrbuch der Entomologie. Gustav Fischer-Verlag, Stuttgart.

Devis, J.; Freitas, F. (1984): Méthodes d'Analyse Physique et Chimique des sols et des eaux; Bulletin pédologique de la FAO, Nr.10, S. 54-60, FAO, Rom.

DFG (1991): Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. Methode XI: Statistische Beurteilung von Analysenverfahren und Analysenergebnissen. Mitteilung VI der Senatskommission für Pflanzenschutz-, Pflanzenbehandlungs- und Vorratsschutzmittel, Methodensammlung der Arbeitsgruppe Analytik. VCH, Weinheim.

DIN 32645 Entwurf (2006): Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze – Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth Verlag, Berlin.

Dollacker, A. (1996): Rolle des Pflanzenschutzes im Baumwollanbau. Melliand Textilberichte 12: 829-834.

Dorough, H.W.; Huhtanen, K.; Marshall, T.C.; Bryant, H.E. (1978): Fate of Endosulfan in Rats and Toxicological Considerations of Apolar Metabolites. Pest. Biochem. Physiol., 8: 241-252.

Dow AgroSciences (2010): Fate and Behavior of Chlorpyrifos. www.dowagro.com/webapps/lit/litorder.asp?filepath=chlorp/pdfs. (zuletzt abgerufen am 15.12.2010).

Ebbinghaus, D.; Schnorbach, H.-J.; Elbert, A. (2007): Field development of flubendiamide (Belt[®], Fame[®], Fenos[®], Amoli[®]) – a new insecticide for the control of lepidopterous pests. Pflanzenschutz-Nachr. Bayer, 60: 219-246.

Ebbinghaus-Kintscher, U.; Lümmen, P.; Raming, K.; Masaki, T.; Yasokawa, N. (2007): Flubendiamide, the first insecticide with a novel mode of action on insect ryanodine receptors. *Pflanzenschutz-Nachr. Bayer*, 60: 117-140.

Ecobichon, D.J. (2001): Pesticide use in developing countries. *Toxicol.*, 160: 27-33.

Ehling, C. (2008): Abschätzung des Bioakkumulationspotentials organischer Verbindungen in der menschlichen Nahrungskette. In: Matthies, M. (Hrsg) *Beiträge des Instituts für Umweltsystemforschung der Universität Osnabrück*. Beitrag Nr. 48, Osnabrück.

EPA (2008): Pesticide Fact Sheet Spirotetramat. Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances (7505P), United States, <http://www.epa.gov/opprd001/factsheets/spirotetramat.pdf>. (zuletzt abgerufen am 08.11.2010).

Falk, U. (2009): Persönliche Mitteilung.

FAO (1998): World Reference Base for Soil Resources (WRB). FAO Report Nr. 84. FAO, Rom.

FAO (2003): Medium-term Prospects for Agricultural Commodities, Committee on Commodity Problems, 64th Session, 18-21 März 2003, Rom.

FAOSTAT (2010): Food and Agricultural commodities production. www.faostat.fao.org. (zuletzt abgerufen am 02.07.2010).

Feil, V.J.; Lamoureux, C.J.H.; Styrvoky, E.; Zaylskie, R.G.; Thacker, E.J.; Holman, G.M. (1973): Metabolism of o,p'-DDT in rats. *J. Agric. Food Chem.*, 21 (6): 1072-1078.

Fischer, R.; Weiß, H.-C. (2008): Spirotetramat (Movento®) – discovery, synthesis and physicochemical properties. In: *Spirotetramat: The first phloem-mobile and fully systemic insecticide*. Bayer CropScience, 61: 127-140.

Folgarait, P.J. (1998): Ant biodiversity and its relationship to ecosystem functioning: a review. *Biodivers. Conserv.*, 7: 1221-1244.

Foreman, W.T.; Gates, P.M. (1997): Matrix-Enhanced Degradation of p,p'-DDT during Gas Chromatographic Analysis: A Consideration. *Environ. Sci. Technol.*, 31 (3): 905-910.

Freda, J. (1986): The influence of acidic pond water on amphibians: A review. *Water Air Soil Pollut.*, 30: 439-450.

Freda, J. (1991): The effects of aluminum and other metals on amphibians. *Environ. Pollut.*, 71: 305-328.

Fuller, R.J.; Norton, L.R.; Feber, R. E.; Johnson, P.J.; Chamberlain, D.E.; Joys, A.C.; Mathews, F.; Stuart, R.C.; Townsend, M.C.; Manley, W.J.; Wolfe, M.S.; Macdonald, D.W.; Firbank, L.G. (2005): Benefits of organic farming to biodiversity vary among taxa. *Biol. Lett.*, 1: 431-434.

Future-on-Wings e.V. Interaktionen für Zukunftsfähigkeit (2010): Baumwolle in Benin. www.future-on-wings.net. (zuletzt abgerufen am 10.06.2010).

Gebhard, J. (1997): Fledermäuse. Birkhäuser Verlag, Basel.

Geluso, K.N.; Altenbach, J.S. (1976): Bat Mortality: Pesticide Poisoning and Migratory Stress. *Science*, 8 (194): 184-186.

Gillon, Y. (1992): The invertebrates of the grass layer. In: Bourlière, F. (Hrsg.): *Ecosystems of the World 13. Tropical Savannas*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

Goebel, H.; Gorbach, S.; Knauf, W.; Rimpau, R.H.; Hüttenbach, H. (1982): Properties, Effects, Residues, and Analytics of the Insecticide Endosulfan. *Residue Reviews* 83. Springer, New York.

Goudie, A. (1994): *Mensch und Umwelt: Eine Einführung*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.

Gößwald, K. (1958): Zum Wirkmechanismus von Thiodan. *Z. Angew. Zool.*, 45: 129-151.

Grace, J.K.; Yates, J.R.; Tamashiro, M.; Yamamoto, R.T. (1993): Persistence of Organochlorine Insecticides for Formosan Subterranean Termite (Isoptera: Rhinotermitidae) Control in Hawaii. *J. Econ. Entomol.*, 86 (3): 761-766.

Grain (2004): GM Cotton set to invade West Africa. Cotonou, Benin.

Grell, O. (2003): Untersuchung zum Vorkommen und zur Biotopbindung der Avi-, Herpeto- und Ichthyofauna im Pendjari-Nationalpark in Benin - West-Afrika und Konsequenzen für den Managementplan. Bericht einer Kurzmission im Oktober 2003. ArcCona, Kiel.

Gunning, R.V.; Easton, C.S. (1994): The Response of *Helicoverpa punctigera* (Wallengren) (Lepidoptera: Noctuidae) to DDT, Endosulfan, Deltamethrin and Fenvalerate. J. Aust. ent. Soc., 33: 61-64.

Häckel, H. (1999): Meteorologie. UTB-Ulmer Verlag, Stuttgart.

Hall, T. (2007): Ecological effects assessment of flubendiamide. Pflanzenschutz-Nachr. Bayer, 60: 167-182.

Hickey, M.B.C.; Fenton, M.B.; MacDonald, K.C.; Soulliere, C. (2001): Trace Elements in the Fur of Bats (Chiroptera: Vespertilionidae) from Ontario and Quebec, Canada. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 66: 699-706.

Hoffman, D.J.; Rattner, B.A.; Scheunert, I.; Korte, F. (2001): Environmental Contaminants. In: Shore, R.F.; Rattner, B.A. (Hrsg.) Ecotoxicology of Wild Mammals. Wiley, NY, USA. S. 1-48.

Hole, D.G.; Perkins, A.J.; Wilson, J.D.; Alexander, I.H.; Grice, P.V.; Evans, A.D. (2005): Does organic farming benefit biodiversity? Biol. Conserv., 122: 113-130.

Hölldobler, B.; Wilson, E.O. (1990): The Ants. Springer-Verlag, Berlin.

Honomichl, K. (2003): Insekten. Die heimlichen Herrscher der Welt. Verlag C.H. Beck, München.

Hussein, K. (2004): Importance of Cotton Production and Trade in West Africa. WTO Africa Regional Workshop on Cotton. Cotonou, Benin.

ICAC (2002): Cotton: World Statistics. Secretariat of the International Cotton Advisory Committee. Washington, D.C., USA.

IEEP (2005): The Environmental Impacts of Trade Liberalisation and Potential Flanking Measures. Stage 1 of a Report to Defra, London.

IPCS INCHEM-database (2010): Environmental Health Criteria Monographs (EHCs); International Programme on Chemical Safety (IPCS): <http://www.inchem.org/pages/ehc.html>. (zuletzt abgerufen am 21.08.2010).

Jacobs, W.; Renner, M.; Honomichl, K. (1998): Biologie und Ökologie der Insekten: Ein Taschenlexikon. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart.

Jofré, M.B.; Antón, R.I.; Caviedes-Vidal, E. (2008): Organochlorine Contamination in Anuran Amphibians of an Artificial Lake in the Semiarid Midwest of Argentina. *Arch. Environ. Cotam. Toxicol.*, 55: 471-480.

Jones, D.K.; Hammond, J.I.; Relyea, R.A. (2009a): Very highly toxic effects of endosulfan across nine species of tadpoles: lag effects and family-level sensitivity. *Environ. Toxicol. Chem.*, 28 (9): 1939-1945.

Jones, G.; Jacobs, D.S.; Kunz, T.H.; Willig, M.R.; Racey, P.A. (2009b): Carpe noctem: the importance of bats as bioindicators. *Endang. Species. Res.*, 8: 93–115.

Josens, G. (1992): The Soil Fauna of Tropical Savannas. III. The Termites. In: Bourlière, F. (Hrsg.): *Ecosystems of the World 13. Tropical Savannas*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

Justus, K.; Motoba, K.; Reiner, H. (2007): Metabolism of flubendiamide in animals and plants. *Pflanzenschutz-Nachr. Bayer*, 60: 141-166.

Kathpal, T.S.; Singh, A.; Dhankhar, J.S.; Singh, G. (1997): Fate of Endosulfan in Cotton Soil under Sub-tropical Conditions of Northern India. *Pestic. Sci.*, 50: 21-27.

Kelly, B.C.; Gobas, F.A.P.C. (2001): Bioaccumulation of Persistent Organic Pollutants in Lichen-Caribou-Wolf Food Chains of Canada's Central and Western Arctic. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 325-334.

Kennedy, I.R.; Sánchez-Bayo, F.; Kimber, S.W.; Hugo, L.; Ahmad, N. (2001): Off-Site Movement of Endosulfan from Irrigated Cotton in New South Wales. *J. Environ. Qual.*, 30: 683–696.

Kirchner, W. (2001): *Die Ameisen. Biologie und Verhalten*. Verlag C.H. Beck, München.

Klein, A.K.; Laug, E.P.; Datta, P.R.; Mendel, J.L. (1965): Evidence for the Conversion of o,p'-DDT (1,1,1-Trichloro-2-o-chlorophenyl-2-p-chlorophenylethane) to p,p'-DDT (1,1,1-Trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane) in Rats. *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (11): 2520-2522.

Klempner, A. (2008): Behaviour of spirotetramat (Movento®) in animals. In: *Spirotetramat: The first phloem-mobile and fully systemic insecticide*. Bayer CropScience, 61: 203-226.

Knapp, R. (1973): *Die Vegetation von Afrika unter Berücksichtigung von Umwelt, Entwicklung, Wirtschaft, Agrar- und Forstgeographie*. Gustav Fischer Verlag, Jena.

Koeman, J.H.; Den Boer, W.M.J.; Feith, A.F.; De longh, H.H.; Spliethoff, P.C; Naisa, B.K.; Spielberger, U. (1978): Three years' observations on side effects of helicopter applications of insecticides used to exterminate *Glossina* species in Nigeria. Environ. Pollut., 15: 31-59.

Kolo, Y. (2010): Persönliche Mitteilung.

Korb, J. (2007): Les cathédrales de la savane! In: Pendjari Magazine. ProCGRN/GTZ (Hrsg.), Cotonou, Benin.

Kühnhold, J.; Klueken, A.M.; de Maeyer, L.; Van Waetermeulen, X.; Brück, E.; Elbert, A. (2008): Movento®, an innovative solution for sucking insect pest control in agriculture: field performance in fruits and vegetables. In: Spirotetramat: The first phloem-mobile and fully systemic insecticide. Bayer CropScience, 61:279-306.

Kujawa, M.; Machholz, R.M.; Plass, R.; Knoll, R.; Engst, R. (1985): Zum enzymatischen Abbau des DDT. 3. Mitt. Metabolismus des DDT. Nahrung, 29 (4): 405-410.

Kuvarega, A.T.; Taru, P. (2007): Accumulation of Endosulfan in Wild Rat, *Rattus norvegicus* as a Result of Application to Soya Bean in Mazoe (Zimbabwe). Environ. Monit. Assess., 125: 333–345.

Lambert, M.R.K. (1997): Effects of Pesticides on Amphibians and Reptiles in Sub-Saharan Africa. Rev. Environ. Contam. Toxicol., 150: 31-73.

Lamotte, M. (1992): Amphibians in Savanna Ecosystems. In: Bourlière, F. (Hrsg.): Ecosystems of the World 13. Tropical Savannas. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

Le Houérou, H.N. (2009): Bioclimatology and Biogeography of Africa. Springer, Berlin.

Leicht, W.; Fuchs, R.; Londershausen, M. (1996): Stability and Biological Activity of Cyfluthrin Isomers. Pestic. Sci., 48: 325-332.

Lévieux, J. (1992): The Soil Fauna of Tropical Savannas. IV. The Ants. In: Bourlière, F. (Hrsg.): Ecosystems of the World 13. Tropical Savannas. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

Liang, G-M.; Wu, K-M.; Rector, B.; Guo, Y-Y. (2007): Diapause, cold hardiness and flight ability of Cry1Ac-resistant and –susceptible strains of *Helicoverpa armigera* (Lepidoptera: Noctuidae). Eur. J. Entomol., 104: 699–704.

Linard, A. (2003): Cotton - Farmer und Baumwollbauern. Die Folgen der Agrarsubventionen für Westafrika. Eurozine, Berlin.

Linder, G.; Joermann, G. (2001): Assessing Hazard and Risk of Chemical Exposures to Wild Mammals: Food-chain Analysis and its Role in Ecological Risk Assessment. In: Shore, R.F.; Rattner, B.A. (Hrsg.) Ecotoxicology of Wild Mammals. Wiley, NY, USA.

LMBG § 35 BVL L 00.00-34 (1999): Untersuchung von Lebensmitteln - Modulare Multimethode zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen in Lebensmitteln (Erweiterte Neufassung der DFG-Methode S 19). Beuth Verlag, Berlin.

Lozán, J.L.; Kausch, H. (2004): Angewandte Statistik für Naturwissenschaftler. Wissenschaftliche Auswertungen, Hamburg.

Martin, T.; Ochou, G.O.; Hala-N'Klo, F.; Vassal, J.-M.; Vaissayre, M. (2000): Pyrethroid resistance in the cotton bollworm, *Helicoverpa armigera* (Hübner) in West Africa. Pest. Manag. Sci., 56: 549-554.

Matthess, A.; van den Akker, E.; Chougourou, D.; Midingoyi jun. S. (2005): Le coton au Bénin: Compétitivité et durabilité de cinq systèmes culturels cotonniers dans le cadre de la filière. GTZ/MAEP, Cotonou, Benin.

Matthews, G.; Wiles, T.; Baleguel, P. (2003): A survey of pesticide application in Cameroon. Crop Prot., 22: 707-714.

Maus, C. (2008): Ecotoxicological profile of the insecticide spirotetramat. In: Spirotetramat: The first phloem-mobile and fully systemic insecticide. Bayer CropScience, 61: 159-180.

McLachlan, M.S. (1997): A simple model to predict accumulation of PCDD/Fs in an agricultural food chain. Chemosphere, 34: 1263-1276.

McWilliam, A. N. (1994): Nocturnal animals. In: Douthwaite, R.J.; Tingle, C.C.D. (Hrsg.) DDT in the Tropics: The Impact on Wildlife in Zimbabwe of Ground-Spraying for Tsetse Fly Control. Natural Resources Institute (NRI), Chatham, UK.

Mead, K.; Frost, S. (2009): *Chaerephon pumilus*. Animal Diversity Web. http://animaldiversity.ummz.umich.edu/site/accounts/information/Chaerephon_pumilus.html. (zuletzt abgerufen am 05.11.2010).

- Mickleburgh, S.P.; Hutson, A.M.; Bergmans, W.; Cotterill, F.P.D. (2008): *Nycteris macrotis*. In: IUCN 2010. IUCN Red List of Threatened Species. Version 2010.1. www.iucnredlist.org. (zuletzt abgerufen am 05.11.2010).
- Minot, N.; Daniels, L. (2002): Impact of Global Cotton Markets on Rural Poverty in Benin. MSSD Discussion Paper No. 48, Washington, USA.
- Mitjavila, S.; Carrera, G.; Fernandez, Y. (1981): II. Evaluation of the Toxic Risk of Accumulated DDT in the Rat: During Fat Mobilization. Arch. Environ. Contain. Toxicol., 10: 471-481.
- Nagel, A.; Disser, J. (1990): Rückstände von Chlorkohlenwasserstoff-Pestiziden in einer Wochenstube der Zwergfledermaus (*Pipistrellus pipistrellus*). Z. Säugetierkunde, 55: 217-225.
- Nago, S.G.A.; Grell, O.; Sinsin, B.; Rödel, M.-O. (2006): The amphibian fauna of Pendjari National Park and surroundings, northern Benin. Salamandra, 42: 93-108.
- Naqvi, S.M.; Vaishnavi, C. (1993): Bioaccumulative Potential and Toxicity of Endosulfan Insecticide to Non-Target Animals. Comp. Biochem. Physiol., 105C (3), 347-361.
- Nauen, R.; Reckmann, U.; Thomzik, J.; Thielert, W. (2008): Biological profile of spirotetramat (Movento®) – a new two-way systemic (ambimobile) insecticide against sucking pest species. In: Spirotetramat: The first phloem-mobile and fully systemic insecticide. Bayer CropScience, 61: 245-278.
- Nentwig, W. (2005): Humanökologie: Fakten – Argumente – Ausblicke. Springer, Berlin.
- Nfon, E.; Cousins, I.T.; Broman, D. (2008): Biomagnification of organic pollutants in benthic and pelagic marine food chains from the Baltic Sea. Science Environ., 397: 192-204.
- Ochou, G.O.; Matthews, G.A.; Mumford, J.D. (1998): Comparison of different strategies for cotton insect pest management in Africa. Crop Prot., 17 (4): 735-741.
- Ortwein, L. (1972): Über den DDT-Metabolismus beim Feldhasen (*Lepus europaeus* Pall.) und seine Rolle beim Vergiftungsprozeß. Anz. Schädli. (J. Pest Sci.), 45 (12): 182-187.
- PAN/IPEN (2009): Endosulfan in West Africa: Adverse Effects, its Banning, and Alternatives. Pesticide Action Network Africa. Dakar, Senegal.

Palmantier, A. (2009): Persönliche Mitteilung.

Pazou, E.Y.A.; Boko, M.; Van Gestel, C.A.M.; Ahissou, H.; Lalèyè, P.; Akpona, S.; Van Hattum, B.; Swart, K.; Van Straalen, N.M. (2006): Organochlorine and organophosphorous pesticide residues in the Ouémé River catchment in the Republic of Bénin. *Environ. Int.*, 32: 616-623.

Pérez-Ruzafa, A.; Navarro, S.; Barba, A.; Marcos, C.; Cámara, M.A.; Salas, F.; Gutiérrez, J.M. (2000): Presence of Pesticides throughout Trophic Compartments of the Food Web in the Mar Menor Lagoon (SE Spain). *Mar. Poll. Bull.*, 40 (2), 140-151.

Perkow, W.; Ploss, H. (2001): Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Parey Buchverlag, Berlin.

Perschau, A. (2006): Leben mit Gift – Auswirkungen von Endosulfan in Westafrika. PAN Germany, Hamburg.

Peterson, S.M.; Batley, G.E. (1993): The fate of endosulfan in aquatic ecosystems. *Environ. Poll.*, 82: 143-152.

Peveling, R.; Attignon, S.; Langewald, J.; Ouambama, Z. (1999): An assessment of the impact of biological and chemical grasshopper control agents on ground-dwelling arthropods in Niger, based on presence/absence sampling. *Crop Prot.*, 18: 323-339.

Peveling, R.; McWilliam, A.N.; Nagel, P.; Rasolomanana, H.; Raholijaona, L.; Rakotomianina, L.; Ravoninjatova, A.; Dewhurst, C.F.; Gibson, G.; Rafanomezan, S.; Tingle, C.C.D. (2003): Impact of locust control on harvester termites and endemic vertebrate predators in Madagascar. *J. Appl. Ecol.*, 40: 729-741.

PMRA (2008): Proposed Registration Decision: Spirotetramat. Health Canada Pest Management Regulatory Agency (PMRA), Ottawa, Ontario, Kanada.

PPDB (2009): The Pesticide Properties Database (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire, funded by UK national sources and the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704). <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm> (zuletzt abgerufen am 08.10.2010).

Qin, S.; Gan, J. (2007): Abiotic Enantiomerization of Permethrin and Cypermethrin: Effects of Organic Solvents. *J. Agric. Food Chem.*, 55: 5734-5739.

- Racke, K.D.; Fontaine, D.D.; Yoder, R.N.; Miller, J.R. (1994): Chlorpyrifos Degradation in Soil at Termiticidal Application Rates. *Pestic. Sci.*, 42: 43-51.
- Rehm, S.; Espig, G. (1996): Die Kulturpflanzen der Tropen und Subtropen. Anbau, wirtschaftliche Bedeutung, Verwendung. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart.
- Relyea, R.A. (2004): Growth and Survival of Five Amphibians Species Exposed to Combinations of Pesticides. *Environ. Toxicol. Chem.*, 23 (7): 1737-1742.
- Relyea, R.A.; Diecks, N. (2008): An unforeseen chain of events: lethal effects of pesticides on frogs at sublethal concentrations. *Ecol. Appl.*, 18 (7): 1728-1742.
- Robbins, C.B. (1980): Small Mammals of Togo and Benin. I. Chiroptera. *Mammalia*, 44 (1): 83-88.
- Rödel, M.-O. (2000): Herpetofauna of West Africa, Vol. I: Amphibians of the West African savanna. – Edition Chimaira, Frankfurt/M.
- Rogan, W.J.; Chen, A. (2005): Health risks and benefits of bis(4-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane (DDT). *Lancet*, 366: 763-773.
- Rose, M.T.; Sanchez-Bayo, F.; Crossan, A.N.; Kennedy, I.R. (2006): Pesticide removal from cotton farm tailwater by a pilot-scale ponded wetland. *Chemosphere*, 63: 1849–1858.
- Rust, M.K.; Saran, R.K. (2008): Toxicity, Repellency, and Effects of Acetamiprid on Western Subterranean Termite (Isoptera: Rhinotermitidae). *J. Econ. Entomol.*, 101(4): 1360-1366.
- Sauerborn-Schell, J.; Hess, S.; Grunert, J. (1992): Erfolge flächenbezogener Naturschutzmaßnahmen im Pendjari-Nationalpark (Republik Benin): Beschreibung eines Fernerkundungsprojektes. In: Wittig, R. (Hrsg.) Beiträge zur Kenntnis der Vegetation Westafrikas: aktuelle Forschungsprojekte deutscher Universitäten. Verl. Natur und Wiss. Hieronimus und Schmidt, Solingen.
- Schäfer, B. (2008): Nicotin und die Neonicotinoide – Teil 2: Die Neonicotinoide. *Chem. Unserer Zeit*, 42: 408 – 424.
- Schmidt, B.R. (2007): Prädatoren, Parasiten und Geduld: Neue Erkenntnisse zur Wirkung von Pestiziden auf Amphibien. *Z. Feldherpetologie*, 14: 1–8.

- Schmutterer, H. (1995): The Neem Tree *Azadirachta indica* A. Juss. and other Meliaceous Plants: Sources of Unique Natural Products for Integrated Pest Management, Medicine, Industry and other Purposes. Weinheim, New York.
- Schomburg, G. (1987): Gaschromatographie. Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik. VCH, Weinheim.
- Soth, J. (1999): The impact of cotton on freshwater resources and ecosystems. WWF International, Zurich.
- Sparks, D.W. (2006): Organophosphate Insecticide Residues in Bats from Indiana. Biological Report. U.S. Fish and Wildlife Service, Bloomington, Indiana, USA.
- Sparling, D.W. (2010): Ecotoxicology of Organic Contaminants to Amphibians. In: Sparling, D.W.; Linder, G.; Bishop, C.A.; Krest, S.K. (Hrsg.): Ecotoxicology of Amphibians and Reptiles. CRC Press, London. 2. Auflage, S. 261-288.
- Sparling, D.W.; Fellers, G.M.; McConnell, L.L. (2001): Pesticides and Amphibian Population Declines in California, USA. Environ. Toxicol. Chem., 20 (7): 1591-1595.
- Sparling, D.W.; Fellers, G.M. (2009): Toxicity of two insecticides to California, USA, anurans and its relevance to decline amphibian populations. Environ. Toxicol. Chem., 28 (8): 1696-1703.
- Specht, W.; Tilkes, M. (1980): Gas-chromatographische Bestimmung von Rückständen an Pflanzenschutzmitteln nach Clean-up über Gel-Chromatographie und Mini-Kieselgel-Säulen-Chromatographie. Fresenius Z. Anal. Chem., 301: 300-307.
- Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs): ThePOPs., <http://chm.pops.int>. (zuletzt abgerufen am 14.08.2010).
- Streit, B. (2007): Was ist Biodiversität? Erforschung, Schutz und Wert biologischer Vielfalt. Verlag C.H. Beck, München.
- Sturm, H.-J. (1993): Produktions- und weideökologische Untersuchungen in der subhumiden Savannenzzone Nordbenins—ein Beitrag zur Konzeption ökologisch nachhaltiger Nutzungssysteme. In: Karlsruher Schriften zur Geographie und Geoökologie Bd. 2. Karlsruhe.

- Summerlin, J.W.; Hung, A.C.F.; Vinson, S.B. (1977): Residues in Nontarget Ants, Species Simplification and Recovery of Populations Following Aerial Application of Mirex. *Environ. Entomol.*, 6 (2): 193-197.
- Sutherland, T.D.; Horne, I.; Weir, K.M.; Russel, R.J.; Oakeshott, J.G. (2004): Toxicity and Residues of Endosulfan Isomers. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 183: 99-113.
- Tavares, T.M.; Beretta, M.; Costa, M.C. (1999): Ratio of DDT/DDE in the All Saints Bay, Brazil and its use in environmental management. *Chemosphere*, 38 (6), 1445-1452.
- Telling, G.M.; Sissons, D.J.; Brinkmann, H.W. (1977): Determination of Organochlorine Insecticide Residues in Fatty Foodstuffs Using a Clean-up Technique Based on a Single Column of Activated Alumina. *J. Chromatogr.*, 137: 405-423.
- Thier, H.-P.; Frehse, H. (1986): Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, In: Hulpke, H., Hartkamp, H.; Tölg, G.(Hrsg.) *Analytische Chemie für die Praxis*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Thies, M.L.; Thies, K.; McBee, K. (1996): Organochlorine Pesticide Accumulation and Genotoxicity in Mexican Free-Tailed Bats from Oklahoma and New Mexico. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 30: 178-187.
- Thomann R.V.; Connolly J.P.; Parkerton T. (1992): An equilibrium model of organic chemical accumulation in aquatic food webs with sediment interaction, *Environ. Toxicol. Chem.*, 11 (5): 615-629.
- Tomlin, C.D.S. (Hrsg.) (2006): *A World Compendium - The Pesticide Manual*. BCPC, UK.
- Ton, P.; Wankpo, E. (2004): *La production du coton au Bénin, Résumé*. Agriterra (Hrsg.), Cotonou und Amsterdam.
- UNEP (2002): *Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances: Sub-Saharan Regional Report*. UNEP/GEF, Châtelaine, Schweiz.
- UNESO (2010): *People, Biodiversity & Ecology*; http://portal.unesco.org/science/en/ev.php-URL_ID=4793&URL_DO=DO_TOPIC&URL_SECTION=201.html. (zuletzt abgerufen am 14.09.2010).
- Van den Berg, H. (2009): Global Status of DDT and its Alternatives for Use in Vector Control to Prevent Disease. *Environ. Health Perspec.*, 117 (11): 1656-1663.

Van Mele, P.; Vayssières, J.-F. (2007): Waever ants help farmers to capture organic markets. *Pestic. News*, 75: 1-3.

Verschuren, J. (1988): Notes d'Ecologie, principalement des mammifères, du Parc National de la Pendjari, Bénin. *Biologie*, 58: 185-206.

Vodouhe, D.S.; Watts, M.; Sanfilippo, D. (2008): Endosulfan banned in Benin. *Pestic. News*, 79: 1-3.

Waichman, A.V.; Eve, E.; Nina, N.C. (2007): Do farmers understand the information displayed on pesticide product labels? A key question to reduce pesticides exposure and risk of poisoning in the Brazilian Amazon. *Crop Prot.*, 26: 576–583.

Waldmann, R. (2010): EU-Entscheidungen zu Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen sowie weitere rechtliche Regelungen im Rahmen der Richtlinie 91/414/EWG über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln. http://www.bvl.bund.de/cln_007/nn_492472/DE/04_Pflanzenschutzmittel/04_EUWirkstoffpruefung/01_rechtliche_Regelungen/psm_euWirkstoffpruefung_rechtl_regel_node.html (zuletzt abgerufen am 13.12.2010).

Wan, M.T. (1989): Levels of selected pesticides in farm ditches leading to rivers in the Lower Mainland of British Columbia. *J. Environ. Sci. Health*, 24 (2): 183-203.

Ware, G.W.; Whitacre, D.M. (2004): *The Pesticide Book*, 6. Auflage. Meister Media Worldwide, Willoughby, Ohio.

White, F. (1983): *The vegetation of Africa*. UNESCO, Natural Resources Research XX. Paris.

WHO (2008): *World Malaria Report 2008*. Genf.

Wickramasinghe, L.P.; Harris, S.; Jones, G.; Vaughan, N. (2003): Bat activity and species richness on organic and conventional farms: impact of agricultural intensification. *J. App. Ecol.*, 40: 984-993.

Wickramasinghe, L.P.; Harris, S.; Jones, G.; Vaughan Jennings, N. (2004): Abundance and Species Richness of Nocturnal Insects on Organic and Conventional Farms: Effects of Agricultural Intensification on Bat Foraging. *Conserv. Biol.*, 18 (5): 1283-1292.

Wikteliu, S.; Chiverton, P.A.; Meguenni, H.; Bennaceur, M.; Ghezal, F.; Umeh, E.-D.N.; Egwuatu, R.I.; Minja, E.; Makusi, R.; Tukahirwa, E.; Tinzaara, W.; Deedat, Y. (1999): Effects of insecticides on non-target organisms in African agroecosystems: a case for establishing regional testing programmes. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 75: 121–131.

Wikteliu, S.; Edwards, C.A. (1997): Organochlorine Insecticide Residues in African Fauna: 1971-1995. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 151: 1-37.

Wilcken, S.; Kalko, E.K.V. (2004): Fliegende Alleskönner: Die Vielfalt neotropischer Fledermäuse. *Biol. Unserer Zeit*, 34 (4): 230-239.

Wiles, T.L.; Sharp, D.G.; Matthews, G.A. (2001): International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides. Guidelines on Minimum Requirements for Agricultural Pesticide Application Equipment. Vol. 1 Portable (operator-carried) sprayers. FAO, Rom.

Zech, W.; Hintermaier-Erhard, G. (2002): Böden der Welt. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.

Zomahoun, G.-H. (2002): Landnutzungs- und Managementstrategien für die Puffer- und Siedlungszone des Pendjari-Nationalparks (Bénin). In: *Karlsruher Schriften zur Geographie und Geoökologie* Bd. 16. Karlsruhe.